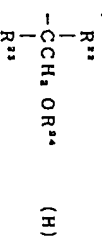
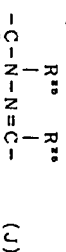


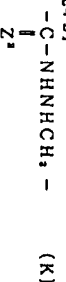
【0023】
【化40】



【0024】(式中、R¹¹、R¹²及びR¹⁴は、同一又は異なって、水素原子又はC₁₋₄-アルキル基を表す。)で示される基を表し、Wは、次式(J)：



【0026】(式中、R¹⁰及びR¹¹は、同一又は異なつて、水素原子又はC₁₋₄-アルキル基を表し、また、R¹⁴は、前記式(E)中のR¹⁰と共同してトリメチル基を形成してもよく、Z¹は酸素原子又は硫黄原子を表す。)で示される基、次式(K)：



【0028】(式中、Z²は酸素原子又は硫黄原子を表す。)で示される基、次式(L)：

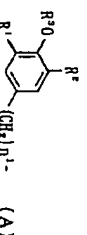
【0029】
【化43】



【0038】(式中、Z¹⁰は酸素原子又は硫黄原子を表す。)で示される基を表す。)で示される化合物又はその薬学的に許容される塩を有効成分として含有する医薬組成物。

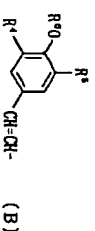
【0039】(2)メラー反応阻害薬である前記

【0041】(式中、R¹及びR²は、同一又は異なつて、C₁₋₄-アルキル基を表し、R³は水素原子又はC₁₋₄-アルキル基を表し、n¹は0-2を表す。)で示される基、次式(B)：



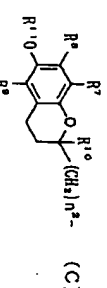
【0042】
【化49】

X-W-Y
【0040】
【化48】

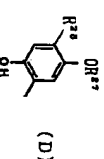


【0043】(式中、R¹及びR²は、同一又は異なつて、C₁₋₄-アルキル基を表し、R³は水素原子又はC₁₋₄-アルキル基を表す。)で示される基、次式(C)：

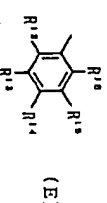
【0044】
【化50】



【0045】(式中、R¹、R²、R³、及びR⁴は、同一又は異なつて、C₁₋₄-アルキル基を表し、R¹¹は水素原子又はC₁₋₄-アルキル基を表し、n²は0-3を表す。)で示される基、又は次式(D)：

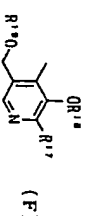


【0047】(式中、R¹¹はC₁₋₄-アルキル基を表し、R¹²は水素原子、ハロゲン原子、水酸基又はC₁₋₄-アルコキシ基を表す。)で示される基を表し；Yは、フリル基、チエンリ基、ビロリル基、ピリジリル基、2-ヒドロキシ-6-メチルピリジン-3-イル基、C₁₋₄-アルキル基、次式(E)：

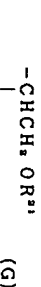


【0049】(式中、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵及びR¹⁶は、同一又は異なつて、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、C₁₋₄-アルコキシ基、C₁₋₄-アルキル-カルボニルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、フェニル基、モルホリノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、ピペラジノ基もしくはアミノ基(当該ピペラジノ基又はアミノ基中の窒素原子はC₁₋₄-アルキル基、C₆₋₉-シクロアルキル基及びC₁₋₄-アルコキシ-カルボニル基から選ばれる1又は2個の基で置換されていてもよい。)又は含窒素雜環置換-メチル基を表し、また、R¹²とR¹³、又はR¹⁵とR¹⁶は共同して環合6員環を形成してもよい。)で示される基、次式(F)：

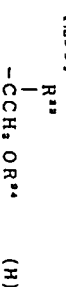
【0050】
【化53】



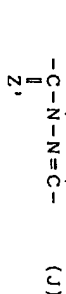
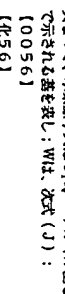
【0051】(式中、R¹¹、R¹²、R¹³及びR¹⁴は、同一又は異なつて、水素原子又はC₁₋₄-アルキル基を表す。)で示される基、次式(G)：



【0053】(式中、R¹⁰及びR¹¹は、同一又は異なつて、水素原子又はC₁₋₄-アルキル基を表す。)で示される基、又は次式(H)：



【0055】(式中、R¹¹、R¹²及びR¹⁴は、同一又は異なつて、水素原子又はC₁₋₄-アルキル基を表す。)で示される基を表し；Wは、次式(J)：



【0057】(式中、R¹¹及びR¹²は、同一又は異なつて、水素原子又はC₁₋₄-アルキル基を表し、Z¹は酸素原子又は硫黄原子を表す。)で示される基、次式(K)：

【0058】
【化57】

[illegible]

〔00085〕の非注射口剤は依法に従って製造され、希釈剤として一般に非注射用薬液、生薬生薬塩、ブドウ糖、水溶液、オリブ油、ゴア油、クマサネ油、メリス油、トリスロキシ油、アロピヒンソリコール、ホリスチレンソリコール等を用いることができる。更に必要に応じて、殺菌剤、防腐剤、安定剤を加えてもよい。また、この非注射口剤は安定性の点から、ハバアル等と抗凝結凍液剤と、通常の凍結乾燥技術により水相を除去し、使用直前に凍結乾燥剤と液剤を再度混合することもある。更に、必要に応じて糖質、等量化剤、安定剤、防腐剤、無害着色料等を加えてもよい。その他の非注射口剤としては、外用注射剤、軟膏等を含む剤、直腸剤などのための生剤等も存在し、依法に従って製造される。

参考文献 1. 3, 5-ジ-*n*-ブチル-4-*n*-トロキシベン
 ゼンチラジド (3, 5-di-*n*-butyl-4-*n*-hydroxybenzoylhydraz
 ide)
 3, 5-ジ-*n*-ブチル-4-*n*-トロキシ安息香酸メチル
 (methyl 3, 5-di-*n*-butyl-4-*n*-hydroxybenzoate) 25. 04g
 (95%) 及び *n*-ブチラジド (hydrogen butyrate) 4
 5. 99g (95mmol) を、*n*-ブチルアルコール 190ml に溶解し、
 バス温 140℃ で加熱還流した。溶液を留去し、酢酸エチ
 ル 300ml を加えて、酸和抽出でモモニウムを除去し、水、
 飽和食塩水で洗浄後、底層をトリプルで乾燥し、溶
 剤を蒸去した。析出した結晶を得た。減圧下で乾燥し、
 無色化合物 18. 44g (収率 73%) を得た。
 (特性)
 無色結晶 (mp. 190-193℃)
 PMR (CDCl₃, δ ppm) : 7. 57 (2H, s), 7. 37 (1H, bs), 5. 59 (1
 H, s), 4. 09 (2H, s), 1. 45 (18H, s).
 【00871】 参考文献 2. 6-*n*-トロキシ-2, 5, 7, 8-
 チトラマルクロン-2-アセチル-2-アセチルチラジド (6-*n*-
 hydroxy-2, 5, 7, 8-tetrachloro-2-acetylchrom-2-acetylhydraz
 ide)-6-*n*-ブチル-2, 5, 7, 8-チトラマルクロン
 2-アセチル-2-酢酸メチル (methyl 6-acetylchrom-2, 5, 7, 8-tetrach
 lorophenylacetate) 32. 68g (102mmol) 及び *n*-ブチラジド 2
 7. 32g (本発明例 9, 48g (102mmol)) を、*n*-ブチルアルコール 2
 00ml に溶かし、バス温 110℃ で 4 時間加熱還流した。溶
 液を留去し、結晶を析出させた。その結晶をろ過し、下
 層を減圧下で乾燥し、無色化合物 14. 95g (収率
 55%) を得た。ろ液をシリカゲルカラムクロマトグラフ 4
 に付し、メタノール : 二クロロホルム = 1 : 20 洗出液を
 溶媒流し、酢酸エチルを加えて結晶化し、減圧下で乾
 燥した。無色化合物 4. 34g (収率 55%) を得た。
 (特性)
 無色結晶 (mp. 155-157℃)
 PMR (CDCl₃, δ ppm) : 8. 96 (1H, bs), 7. 36 (1H, s), 4. 18
 (1H, d, bs), 2. 62, 2. 44 (2H, m), 2. 35 (1H, d, bs), 2. 24
 (1H, d, bs), 2. 02 (2H, d), 2. 05 (3H, s), 2. 02 (3H, s), 1. 97-1. 90 (4
 H, m), 1. 80-1. 72 (1H, m), 1. 29 (3H, s)
 IR (KBr, cm⁻¹) : 3274, 1650, 1539, 1458, 1243, 1101, 1023, 9
 23
 【00881】 参考文献 3. 6-*n*-トロキシ-2, 5, 7, 8-
 チトラマルクロン-2-カルボキシチラジド (6-*n*-
 hydroxy-2, 5, 7, 8-tetrachloro-2-carboxyhydrazide)
 6-*n*-トロキシ-2, 5, 7, 8-チトラマルクロン
 2-カルボキシチラジド (methyl 6-hydroxy-2, 5, 7, 8-
 tetrachloro-2-carboxyhydrazide) 3. 06g (11. 6mmol)
 及び *n*-ブチラジド 2. 61g (11. 57mmol) を、*n*-ブチルアル
 コール 25ml に溶かし、バス温 110℃ で 4 時間加熱還流し
 した。溶液を留去し、結晶を析出させ、その結晶をろ取し
 た。ろ取した結晶を減圧下で乾燥し、無色化合物 2. 63g
 (収率 82%) を得た。

[illegible]

【0088】参照例3 6-ヒドロキシ-2,5,7,8-テトラメチルクロソ-2-カルボヒドラジド(6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxydrazid e)

(無色結晶)
PBr(OEtS)- δ , mp : 8.45(1H, br s), 7.43(1H, s), 4.22
(2d, br s), 2.56-2.38(2H, m), 2.06-2.19(1H, m), 2.09(3H,
s), 2.07(2H, s), 1.99(3H, s), 1.74-1.66(1H, m), 1.40(2H,
s)
[0089] 参考例4 6-エトキシベンゾチオールジ(6-
エトキシ)ベンゾチオール
ydrone-2,5,7,8-tetraethylchroman-2-bitylhydroxide
e)
6-エトキシベンゾチオール-2,5,7,8-テトラエチルクロ
ン-2-ヒドロキシル(acetyl-hydroxy-2,5,7,8-tetra
ethylchroman-2-butyryls) 3.06g(10mmol) 及びヒドラジ
ン水相和(4.9g(50mmol))を、アブソリュートに溶
かし、希酸エタールを加え、微熱加温メニウム水溶液、
硫酸と飽和水で洗浄し、炭酸ナトリウムで乾燥し、
溶解剤を除去した。残液をシカカルガラムクロマトグラ
フィーに付した。メタノール：クロロホルム＝1：20抽出
部を溶解剤とし、ヒドロキシルを加えて結晶化し、減圧下
で乾燥した。標記化合物 2.83g (収率82%)を得た。
(特性)
無色結晶(mp. 112-113 °C)
PBr(OEtS)- δ , mp : 8.90(1H, br s), 7.31(1H, s), 4.11
(2d, br s), 2.52-2.51(2H, m), 2.05-1.98(1H, m), 1.76-1.4
3(6H, m), 1.16(3H, s)
[0090] 参考例5 6-エトキシベンゾチオール-2,5,7,
8-テトラエチルクロン-2-エトキシベンゾチオールジ
(6-ethoxy-2,5,7,8-tetraethylchroman-2-propionylomby
drate)
参考例4と同様に処理して、標記化合物を得た。(収率10
0%)
(特性)
無色結晶(mp. 89-91 °C)
PBr(OEtS)- δ , mp : 8.97(1H, br
s), 7.33(1H, s), 4.08(2H, br
s), 2.54-2.51(2H, m), 2.23-
1.98(1H, m), 1.83-1.66(4H,
m), 1.15(3H, s)
[0091] 参考例6 ベンズアルデヒドメチルヒド
ラゾン(benzaldehyde methylhyd
razon e)
ベンズアルデヒド 1.02g(10mmol) 及びメチルベンゾジ
ン 0.53g(10mmol) をエタール 20ml に加え、室温で
3時間攪拌した後、溶液を留出し、残液をシカカルガラ
ムクロマトフィーに付した。酢酸エタール：n-ヘキ
サン＝1：3の抽出部を溶解剤とし、標記化合物 1.21g
(収率90%)を得た。
(特性)
無色油状物

[illegible]

(物性)
無色結晶 (mp 89-91 °C)
 ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 8.97 (1H, br s), 7.33 (1H, s), 4.08 (2H, br s), 2.54-2.51 (2H, m), 2.23-1.98 (11H, m), 1.83-1.66 (4H, m), 1.15 (3H, s)

[00932] 参考例7 サリチルアルデヒドメタシルド
ラジナル[*sali*-*chylid*-*aldehyd*-*methylhydratoz*]
サリチナルメルド F 1.07ml (10mm)l) 及びメチルド F ラ
ジナル 0.55ml (10mm) をエタノール 20ml に加え、室温
で2時間静置した。溶液を留去し、濃記化合物 1.46g
(収率95%)を得た。

(特性)
黄色油状物
mp(ODC12, δ° p.m.) : 7.67(1H, s), 7.17(H, td, J=8.1, 5.1
Hz), 7.12(H, dd, J=7.8, 2.1 Hz), 6.93(H, d, J=3Hz), 6.
86(H, t, d, J=7.3, 3.1 Hz), 2.98(3H, s)

[00933] 参考例8 2, 4-ジヒドロキシベンゾア
ルデヒド F とサルビド F ラジナル (2, 4-dihydroxybenzaldehyde
salvi-*hydratoz*)
参考例7と同様に処理して、濃記化合物を得た。(収率54
%)

(特性)
無色結晶
mp(ONSD-4, δ° p.m.) : 11.58 (1H,
s), 9.47 (1H, brs), 7.63 (1H,
s), 7.02 (1H, d, J=8.3Hz), 6.9
9 (1H, q, J=4.9Hz), 6.25 (1H, d
J=1.8, 3.2, 4Hz), 6.20 (1H, d,
J=2.4Hz), 2.76 (3H, d, J=4.9H
z)

[00934] 参考例9 オーニシヨナルとFラジナル
(*o-vanillin methylhydratoz*)
o-ベンシヨン (2-ヒドロキシー-3-オキシベンズア
ルデヒド F) 1.52g (10mm)l) 及びメチルド F ラジナル 0.5ml
(10mm) をエタノール 20ml に加え、室温で2時間静置
した。溶液を留去し、残液を追加のサルカラルクロロ
ブレンに付し、酢酸エチル：ヘキサン＝1：1 で
抽出し、濃記化合物 1.39g (収率72%)を得た。

(特性)
淡黄色結晶
mp(ONSD-4, δ° p.m.) : 11.33(1H, s), 7.64(1H, s), 7.45(1
H, brs), 6.87(H, dd, J=8.1, 0Hz), 6.82(1H, dd, J=6.4H
z), 6.71(H, J=7.8Hz), 3.77(3H, s), 2.81(3H, s)

[00935] 参考例10 4-(ベンジルアミノ)サル
チナルメルド F とメチルド F ラジナル (4-(benzylamino)sali
chylid-*aldehyd*, *methylhydratoz*)
4-(3-エチルペンツル F) サリチナルメルド F 1.93g (10m
mol)l) 及びメチルド F ラジナル 0.55ml (10mm) をエタノ
ール 20ml 及びメタノール 10ml の混合物に加え、室温
で2時間静置した。溶液を留去し、残液をシリカゲルカ
ラムクロマトグラフィーに付し、酢酸エチル：ヘキサン
＝1：1 で抽出物を濃縮留去し、濃記化合物 1.40g
(収率71%)を得た。

黄色油状物	(物性)
mp (DCl ₂ , δ ppm) : 7.67 (1H, s), 7.17 (1H, t, J=7.8, 1.5 Hz), 7.12 (1H, dd, J=7.8, 1.5 Hz), 6.93 (1H, d, J=3Hz), 6.86 (1H, t, J=7.1, 0.0 Hz), 2.98 (3H, s)	
[0.093] 参考例 8	
2, 4-ジヒドロキシベンゾアルデヒドにホルミルとフランズ(2, 4-dihydroxybenzaldehyde acetal)hydratone)と同様に処理して、標記化合物を得た (収率54%)	
(物性)	
黄色結晶	
mp (DMSO- δ , δ ppm) : 11.58 (1H, s), 9.47 (1H, b, brs), 7.63 (1H, s), 7.02 (1H, d, J=8.3Hz), 6.9	

(特性)
淡黄色結晶
PMR(DMSO-*d*₆, δ, ppm) :1.33(3H, s), 7.64(1H, s), 7.45(1H, brs), 6.87(1H, dd, *J*=8.1, 10Hz), 6.82(1H, dd, *J*=6, 4H), 6.75(1H, t, *J*=7.8Hz), 3.77(3H, s), 2.81(3H, s)
[10095] 参考値 1.0 4- (エネチルメチル) ナリ
チラルデヒド アセチル化とドラゾン(4-(diethylamino) sul

(特性)
無色結晶
融点: 11.40(1H, hrs), 7.67(1H, s), 6.93(1H, d, J=8.3Hz), 6.21(1H, d, J=2.4Hz), 6.19(1H, dd, J=8.3, 2.4Hz), 3.35(1H, q, J=7.2Hz), 2.92(3H, s), 1.17(6H, t, J=7.1Hz)

【0096】 参考例1 5-ニトロサリチルアルデヒド、メチルヒドリン(5-nitrosalicylaldehyde methylhydrasine)
5-ニトロサリチルアルデヒド、1.67g(10mmol)及びメチルヒドリン0.55ml(10mmol)をエタノール20ml及びメタノール10mlの混合溶媒に加え、室温で2.4時間攪拌した。生じた結晶をろ取し、減圧下で乾燥し、精製化合物 1.72g (収率83%)を得た。

(特性)
無色結晶
PMN(DMSO-d₆, δ ppm): 12.42(1H, hrs), 8.30(1H, d, J=2.0 Hz), 7.97(1H, dd, J=8.2, 0Hz), 7.86(1H, brq, J=5.9Hz), 7.73(1H, s), 6.98(1H, d, J=8.8Hz), 2.86(3H, d, J=4.4Hz)
【0097】 参考例1 2 2, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)及び1,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)をエタノール20mlに加え、室温で2.4時間攪拌した。生じた結晶をろ取し、減圧下で乾燥し、精製化合物 1.4g(収率74%)を得た。

(特性)
無色結晶
PMN(DMSO-d₆, δ ppm): 10.92(1H, s), 10.09(1H, s), 9.67(1H, s), 8.18(1H, s), 7.20(1H, d, J=9.3Hz), 6.31-6.28(2H, m)
【0098】 参考例1 3 4-ニトロベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)及び1,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)をエタノール20mlに加え、室温で2.4時間攪拌した。生じた結晶をろ取し、減圧下で乾燥し、精製化合物 1.4g(収率74%)を得た。

(特性)
無色結晶
PMN(DMSO-d₆, δ ppm): 11.31(1H, hrs), 9.09(1H, hrs), 8.32(1H, s), 7.06(1H, d, J=7.8Hz), 6.95(1H, d, J=7.8Hz), 6.80(1H, t, J=7.8Hz), 3.80(3H, s)
【0099】 参考例1 4 4-(ジエチルアミノ)サリチルアルデヒド、1.4g(10mmol)及び1,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)をエタノール20mlに加え、室温で2.4時間攪拌した。生じた結晶をろ取し、減圧下で乾燥し、精製化合物 1.4g(収率74%)を得た。

(特性)
無色結晶
PMN(DMSO-d₆, δ ppm): 11.31(1H, hrs), 9.09(1H, hrs), 8.32(1H, s), 7.06(1H, d, J=7.8Hz), 6.95(1H, d, J=7.8Hz), 6.80(1H, t, J=7.8Hz), 3.80(3H, s)
【0099】 参考例1 4 4-(ジエチルアミノ)サリチルアルデヒド、1.4g(10mmol)及び1,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)をエタノール20mlに加え、室温で2.4時間攪拌した。生じた結晶をろ取し、減圧下で乾燥し、精製化合物 1.4g(収率74%)を得た。

た、溶媒を留去し、酢酸エチル100mlを加え、水、飽和食塩水で順次洗浄し、酢酸エチル層を硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、残液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで、メタノール-クロロホルム=1:5の洗脱液で溶媒を留去し、生じた結晶をろ取し、減圧下で乾燥し、精製化合物 1.34g (収率52%)を得た。

(特性)
無色結晶
PMN(DMSO-d₆, δ ppm): 10.74(1H, s), 10.00(1H, s), 8.13(1H, s), 7.13(1H, d, J=8.8Hz), 6.20(1H, dd, J=8.8, 2.4Hz), 6.09(1H, d, J=2.0Hz), 3.32(4H, q, J=6.8Hz), 1.09(6H, t, J=7.1Hz)
【0100】 参考例1 5 5-ニトロサリチルアルデヒド、1.4g(10mmol)及び1,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)をエタノール20mlに加え、室温で2.4時間攪拌した。生じた結晶をろ取し、減圧下で乾燥し、精製化合物 1.34g (収率52%)を得た。

(特性)
無色結晶
PMN(DMSO-d₆, δ ppm): 10.74(1H, s), 10.00(1H, s), 8.13(1H, s), 7.13(1H, d, J=8.8Hz), 6.20(1H, dd, J=8.8, 2.4Hz), 6.09(1H, d, J=2.0Hz), 3.32(4H, q, J=6.8Hz), 1.09(6H, t, J=7.1Hz)
【0100】 参考例1 5 5-ニトロサリチルアルデヒド、1.4g(10mmol)及び1,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)をエタノール20mlに加え、室温で2.4時間攪拌した。生じた結晶をろ取し、減圧下で乾燥し、精製化合物 1.34g (収率52%)を得た。

(特性)
無色結晶
PMN(DMSO-d₆, δ ppm): 10.74(1H, s), 10.00(1H, s), 8.13(1H, s), 7.13(1H, d, J=8.8Hz), 6.20(1H, dd, J=8.8, 2.4Hz), 6.09(1H, d, J=2.0Hz), 3.32(4H, q, J=6.8Hz), 1.09(6H, t, J=7.1Hz)
【0100】 参考例1 5 5-ニトロサリチルアルデヒド、1.4g(10mmol)及び1,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)をエタノール20mlに加え、室温で2.4時間攪拌した。生じた結晶をろ取し、減圧下で乾燥し、精製化合物 1.34g (収率52%)を得た。

(特性)
無色結晶
PMN(DMSO-d₆, δ ppm): 10.74(1H, s), 10.00(1H, s), 8.13(1H, s), 7.13(1H, d, J=8.8Hz), 6.20(1H, dd, J=8.8, 2.4Hz), 6.09(1H, d, J=2.0Hz), 3.32(4H, q, J=6.8Hz), 1.09(6H, t, J=7.1Hz)
【0100】 参考例1 5 5-ニトロサリチルアルデヒド、1.4g(10mmol)及び1,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)をエタノール20mlに加え、室温で2.4時間攪拌した。生じた結晶をろ取し、減圧下で乾燥し、精製化合物 1.34g (収率52%)を得た。

(特性)
無色結晶
PMN(DMSO-d₆, δ ppm): 10.74(1H, s), 10.00(1H, s), 8.13(1H, s), 7.13(1H, d, J=8.8Hz), 6.20(1H, dd, J=8.8, 2.4Hz), 6.09(1H, d, J=2.0Hz), 3.32(4H, q, J=6.8Hz), 1.09(6H, t, J=7.1Hz)
【0100】 参考例1 5 5-ニトロサリチルアルデヒド、1.4g(10mmol)及び1,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)をエタノール20mlに加え、室温で2.4時間攪拌した。生じた結晶をろ取し、減圧下で乾燥し、精製化合物 1.34g (収率52%)を得た。

92%)を得た。
(特性)
無色結晶 (mp: 154-158 °C)
PMN(DMSO-d₆, δ ppm): 8.97(1H, hrs), 6.90(2H, s), 6.69(1H, s), 4.14(2H, hrs), 2.71-2.65(2H, m), 2.28-2.23(2H, m), 1.36(3H, s)
【0103】 参考例1 8 3-(3, 5-ジイソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニヒド、1.4g(10mmol)及び1,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)をエタノール20mlに加え、室温で2.4時間攪拌した。生じた結晶をろ取し、減圧下で乾燥し、精製化合物 1.34g (収率52%)を得た。

(特性)
無色結晶 (mp: 101-104 °C)
PMN(DMSO-d₆, δ ppm): 8.95(1H, hrs), 7.77(1H, hrs), 6.77(2H, s), 4.13(2H, hrs), 3.25(2H, sept, J=7.0 Hz), 2.71-2.65(2H, m), 2.28-2.21(2H, m), 1.13(12H, d, J=7.0 Hz)
【0104】 実施例1 ベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)及び1,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)をエタノール20mlに加え、室温で2.4時間攪拌した。生じた結晶をろ取し、減圧下で乾燥し、精製化合物 1.00g (収率52%)を得た。

(特性)
無色結晶 (mp: 264-265 °C)
PMN(DMSO-d₆, δ ppm): 11.66(1H, s), 8.43(1H, s), 7.65-7.62(4H, s), 7.50(1H, s), 1.43(18H, s)
【0108】 実施例4 4-アゾキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)及び1,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)をエタノール20mlに加え、室温で2.4時間攪拌した。生じた結晶をろ取し、減圧下で乾燥し、精製化合物 1.34g (収率52%)を得た。

(特性)
無色結晶 (mp: 290-295 °C)
PMN(DMSO-d₆, δ ppm): 11.39(1H, hrs), 9.85(1H, hrs), 8.34(1H, hrs), 7.62(2H, s), 7.54(2H, d, J=7.8Hz), 7.46(1H, s), 6.83(2H, d, J=7.8Hz), 1.43(18H, s)
【0110】 実施例6 4-アゾキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)及び1,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)をエタノール20mlに加え、室温で2.4時間攪拌した。生じた結晶をろ取し、減圧下で乾燥し、精製化合物 1.34g (収率52%)を得た。

(特性)
無色結晶 (mp: 290-295 °C)
PMN(DMSO-d₆, δ ppm): 11.39(1H, hrs), 9.85(1H, hrs), 8.34(1H, hrs), 7.62(2H, s), 7.54(2H, d, J=7.8Hz), 7.46(1H, s), 6.83(2H, d, J=7.8Hz), 1.43(18H, s)
【0110】 実施例6 4-アゾキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)及び1,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)をエタノール20mlに加え、室温で2.4時間攪拌した。生じた結晶をろ取し、減圧下で乾燥し、精製化合物 1.34g (収率52%)を得た。

(特性)
無色結晶 (mp: 290-295 °C)
PMN(DMSO-d₆, δ ppm): 11.39(1H, hrs), 9.85(1H, hrs), 8.34(1H, hrs), 7.62(2H, s), 7.54(2H, d, J=7.8Hz), 7.46(1H, s), 6.83(2H, d, J=7.8Hz), 1.43(18H, s)
【0110】 実施例6 4-アゾキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)及び1,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)をエタノール20mlに加え、室温で2.4時間攪拌した。生じた結晶をろ取し、減圧下で乾燥し、精製化合物 1.34g (収率52%)を得た。

510, 1366, 1237, 1156, 1068, 834
【0106】 実施例3 4-アゾキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)及び1,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)をエタノール20mlに加え、室温で2.4時間攪拌した。生じた結晶をろ取し、減圧下で乾燥し、精製化合物 1.34g (収率52%)を得た。

(特性)
無色結晶 (mp: 260-261 °C)
PMN(DMSO-d₆, δ ppm): 11.65(1H, hrs), 8.45(1H, hrs), 7.73(2H, d, J=7.2Hz), 7.65(2H, s), 7.50-7.48(3H, m), 1.43(18H, s)
【0108】 実施例4 4-アゾキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)及び1,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)をエタノール20mlに加え、室温で2.4時間攪拌した。生じた結晶をろ取し、減圧下で乾燥し、精製化合物 1.34g (収率52%)を得た。

(特性)
無色結晶 (mp: 264-265 °C)
PMN(DMSO-d₆, δ ppm): 11.66(1H, s), 8.43(1H, s), 7.65-7.62(4H, s), 7.50(1H, s), 1.43(18H, s)
【0108】 実施例4 4-アゾキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)及び1,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)をエタノール20mlに加え、室温で2.4時間攪拌した。生じた結晶をろ取し、減圧下で乾燥し、精製化合物 1.34g (収率52%)を得た。

(特性)
無色結晶 (mp: 290-295 °C)
PMN(DMSO-d₆, δ ppm): 11.39(1H, hrs), 9.85(1H, hrs), 8.34(1H, hrs), 7.62(2H, s), 7.54(2H, d, J=7.8Hz), 7.46(1H, s), 6.83(2H, d, J=7.8Hz), 1.43(18H, s)
【0110】 実施例6 4-アゾキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)及び1,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)をエタノール20mlに加え、室温で2.4時間攪拌した。生じた結晶をろ取し、減圧下で乾燥し、精製化合物 1.34g (収率52%)を得た。

(特性)
無色結晶 (mp: 290-295 °C)
PMN(DMSO-d₆, δ ppm): 11.39(1H, hrs), 9.85(1H, hrs), 8.34(1H, hrs), 7.62(2H, s), 7.54(2H, d, J=7.8Hz), 7.46(1H, s), 6.83(2H, d, J=7.8Hz), 1.43(18H, s)
【0110】 実施例6 4-アゾキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)及び1,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)をエタノール20mlに加え、室温で2.4時間攪拌した。生じた結晶をろ取し、減圧下で乾燥し、精製化合物 1.34g (収率52%)を得た。

(特性)
無色結晶 (mp: 290-295 °C)
PMN(DMSO-d₆, δ ppm): 11.39(1H, hrs), 9.85(1H, hrs), 8.34(1H, hrs), 7.62(2H, s), 7.54(2H, d, J=7.8Hz), 7.46(1H, s), 6.83(2H, d, J=7.8Hz), 1.43(18H, s)
【0110】 実施例6 4-アゾキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)及び1,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、1.4g(10mmol)をエタノール20mlに加え、室温で2.4時間攪拌した。生じた結晶をろ取し、減圧下で乾燥し、精製化合物 1.34g (収率52%)を得た。

IR (KBr, cm^{-1}): 3590, 3200, 2958, 1651, 1514, 1306, 1248, 1180, 1023, 840
 【01111】 実施例7 4-ジメチルアミノペンタフル
 ン F 3, 5-ジ- t -ブチル-4- t -フロキシベンゾイルヒ
 ドラゾン(4-*tert*-butyl 4-*tert*-hydroxybenzoyl hydrazo
 ne)
 収率: 94%

(特性)
 淡黄色結晶(mp: 225-227 $^{\circ}\text{C}$)

PbO (DMSO- d_6 , δ ppm): 11.30 (1H, s), 8.30 (1H, s), 7.61 (2
 H, s), 7.53 (2H, d, J=6.8Hz), 7.44 (1H, s), 6.75 (2H, d, J=6.
 8Hz), 2.98 (6H, s), 1.43 (18H, s)

IR (KBr, cm^{-1}): 3598, 3450, 3230, 2954, 1647, 1602, 1525, .
 1436, 1364, 1303, 1237, 1184

【01121】 実施例8 4-ニトロペンタフルン F 3, 5-ジ- t -
 ブチル-4- t -フロキシベンゾイルヒドラゾン(4-*tert*-
 nitrobenzoyl hydrazone)
 収率: 75%

(特性)
 淡黄色結晶 (m.p.: 284-287 $^{\circ}\text{C}$)

PbO (DMSO- d_6 , δ ppm): 11.91 (1H, brs), 8.56 (1H, brs), 8.
 29 (2H, d, J=6.3Hz), 7.98 (2H, brd, J=7.3Hz), 7.68 (2H, s),
 7.57 (1H, s), 1.44 (18H, s)

IR (KBr, cm^{-1}): 3618, 3425, 3214, 2958, 1645, 1520, 1344, 1
 239, 1155

【01133】 実施例9 4-シアペンタフルン F 3, 5-ジ- t -
 ブチル-4- t -フロキシベンゾイルヒドラゾン(4-cyanobenzo
 yl hydrazone)
 収率: 85%

(特性)
 無色結晶(mp: 274-275 $^{\circ}\text{C}$)

PbO (CDCl $_3$, δ ppm): 9.30 (1H, brs), 8.45 (1H, brs), 7.82
 (2H, d, J=6.8Hz), 7.73 (2H, brs), 7.68 (2H, d, J= 8.3Hz), 5.
 68 (1H, s), 1.46 (18H, s)

IR (KBr, cm^{-1}): 3450, 3214, 2956, 1643, 1540, 1437, 1361, 1
 303, 1242

【01141】 実施例10 4-アミノペンタフルン F 3, 5-ジ- t -
 ブチル-4- t -フロキシベンゾイルヒドラゾン(4-amino benzoyl
 hydrazone)
 収率: 82%

(特性)
 無色結晶(mp: 208 $^{\circ}\text{C}$)

PbO (CDCl $_3$, δ ppm): 9.04 (1H, brs), 8.40 (1H, brs), 7.82
 (2H, brs), 7.69 (2H, brs), 7.66-7.61 (4H, m), 7.46 (2H, t, J=7.
 8Hz), 7.37 (1H, t, J=7.3Hz), 5.64 (1H, s), 1.49 (18H, s)
 IR (KBr, cm^{-1}): 3450, 1649, 1556, 1308, 1254, 1238, 1073, 7
 70

(*sa*l)aldehyde 3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzoyl hy
 drazone)
 収率: 50%

(特性)
 無色結晶(mp: 275-276 $^{\circ}\text{C}$)

PbO (DMSO- d_6 , δ ppm): 11.85 (1H, s), 11.46 (1H, s), 8.63
 (1H, s), 7.69 (2H, s), 7.55 (1H, s), 7.49 (1H, d, J=6.8Hz), 7.
 28 (1H, d, J=7.6Hz), 6.94-6.89 (2H, m), 1.44 (18H, s)

IR (KBr, cm^{-1}): 3600, 3222, 2982, 1645, 1550, 1361, 1307, 1
 275, 1238, 1152, 753

【01201】 実施例16 3-ヒドロキシペンタフルン F 3, 5-ジ- t -
 ブチル-4- t -フロキシベンゾイルヒドラゾン(3-hydroxybenzoaldehyde 3,5-di-*t*-butyl-
 4-hydroxybenzoyl hydrazone)
 収率: 100%

(特性)
 無色結晶(mp: 265-266 $^{\circ}\text{C}$)

PbO (DMSO- d_6 , δ ppm): 11.52 (1H, br s), 9.56 (1H, br s), 8.36 (1H, s), 7.64 (2H, s), 7.48 (1H, s), 7.25-7.19 (2H, m), 7.08 (1H, d, J=7.8Hz), 6.81 (1H, d, J=7.3Hz), 1.43 (18H, s)

IR (KBr, cm^{-1}): 3592, 3450, 3246, 2958, 1656, 1607, 1553, 1
 230, 2968, 1646, 1557, 1242

【01211】 実施例17 o -アズチル F 3, 5-ジ- t -ブチル-4- t -
 フロキシベンゾイルヒドラゾン(*o*-anisaldehyde 3,5-di-*t*-
 butyl-4-*tert*-hydroxybenzoyl hydrazone)
 収率: 35%

(特性)
 無色結晶(mp: 250-251 $^{\circ}\text{C}$)

PbO (DMSO- d_6 , δ ppm): 11.59 (1H, brs), 8.80 (1H, brs), 7.
 89 (1H, d, J=7.3Hz), 7.66 (2H, s), 7.46 (1H, s), 7.40 (1H, t,
 J=7.6Hz), 7.09 (1H, d, J=6.3Hz), 7.01 (1H, brt), 3.88 (3H,
 s), 1.43 (18H, s)

IR (KBr, cm^{-1}): 3594, 3450, 3246, 2958, 1656, 1607, 1553, 1
 436, 1366, 1304, 1253, 752

【01221】 実施例18 o -アチル F 3, 5-ジ- t -ブチル-4- t -
 フロキシベンゾイルヒドラゾン(*o*-acetyl salicylaldehyde 3,5-di-*t*-butyl
 1-4-hydroxybenzoyl hydrazone)
 収率: 79%

(特性)
 無色結晶(mp: 246-248 $^{\circ}\text{C}$)

PbO (DMSO- d_6 , δ ppm): 11.61 (1H, brs), 8.43 (1H, brs), 7.
 83 (1H, d, J=7.8Hz), 7.64 (2H, s), 7.52 (1H, s), 7.46 (1H, t,
 J=7.3Hz), 7.35 (1H, t, J=6.8Hz), 7.18 (1H, d, J=7.8Hz), 2.4
 1 (3H, s), 1.43 (18H, s)

IR (KBr, cm^{-1}): 3582, 3192, 2956, 1754, 1652, 1553, 1363, 1
 306, 1243

【01231】 実施例19 o - t -ブチル F 3, 5-ジ- t -ブチル-4- t -
 フロキシベンゾイルヒドラゾン(*o*-*tert*-butyldehde 3,5-di-*t*-butyl-4-*tert*-hydroxybenzoyl hydrazo
 ne)
 収率: 86%

(特性)
 無色結晶(mp: 257-258 $^{\circ}\text{C}$)

PbO (DMSO- d_6 , δ ppm): 11.58 (1H, s), 8.72 (1H, s), 7.84 (1
 H, brd), 7.65 (2H, s), 7.50 (1H, s), 7.30-7.23 (3H, m), 2.46
 (3H, s), 1.44 (18H, s)

IR (KBr, cm^{-1}): 3620, 3430, 3224, 2958, 1647, 1554, 1437, 1
 366, 1306, 1241, 758

【01241】 実施例20 2-ニトロペンタフルン F 3, 5-ジ- t -
 ブチル-4- t -フロキシベンゾイルヒドラゾン(2-nitrobenzoaldehyde 3,5-di-*t*-butyl-4-*tert*-
 hydroxybenzoyl hydrazone)
 収率: 79%

(特性)
 無色結晶(mp: 218-219 $^{\circ}\text{C}$)

PbO (DMSO- d_6 , δ ppm): 11.95 (1H, s), 8.86 (1H, s), 8.15 (1
 H, brd), 8.06 (1H, d, J=6.3Hz), 7.80 (1H, brt), 7.67-7.64
 (3H, s), 7.54 (1H, s), 1.44 (18H, s)

IR (KBr, cm^{-1}): 3626, 3250, 2958, 1651, 1527, 1346, 1302, 1
 238, 1160

【01251】 実施例21 2-アチル F 3, 5-ジ- t -ブチル-4- t -
 フロキシベンゾイルヒドラゾン(2-*tert*-butylbenzoaldehyde 3,5-di-*t*-butyl-4-*tert*-
 hydroxybenzoyl hydrazone)
 収率: 22%

(特性)
 無色結晶(mp: 197-199 $^{\circ}\text{C}$)

PbO (DMSO- d_6 , δ ppm): 11.71 (1H, s), 8.71 (1H, s), 7.96 (1
 H, brs), 7.67 (2H, s), 7.51 (1H, s), 7.48-7.44 (1H, m), 7.30-
 7.24 (2H, m), 1.44 (18H, s)

IR (KBr, cm^{-1}): 3622, 3228, 2956, 1646, 1543, 1438, 1363, 1
 303, 1238, 759

【01261】 実施例22 2-シアペンタフルン F 3, 5-ジ- t -
 ブチル-4- t -フロキシベンゾイルヒドラゾン(2-cyanobenzoaldehyde 3,5-di-*t*-butyl-4-*tert*-
 hydroxybenzoyl hydrazone)
 収率: 42%

(特性)
 淡黄色結晶(mp: 200-201 $^{\circ}\text{C}$)

PbO (DMSO- d_6 , δ ppm): 11.98 (1H, s), 8.83 (1H, s), 8.14 (1
 H, s), 7.88 (1H, d, J=7.8Hz), 7.77 (1H, t, J=7.6Hz), 7.68 (2
 H, s), 7.59 (1H, t, J=7.6Hz), 7.54 (1H, s), 1.44 (18H, s)
 IR (KBr, cm^{-1}): 3624, 3214, 2958, 2226, 1653, 1541, 1437, 1
 364, 1302, 1239, 1160, 766

【0127】実施例23 α-トリクロン3、5-ジ-
t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイルヒドラゾン (α
-teralone 3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazon
e)

収量：75%

(特性)

無色結晶 (mp: 235-237 °C)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm) : 10.52 (1H, s), 8.06 (1H, brs), 7.62 (2H, s), 7.45 (1H, s), 7.29-7.18 (3H, s), 2.79-2.73 (4H, m), 1.89-1.85 (2H, s), 1.43 (18H, s)

$^{13}\text{C-NMR}$, cm^{-1} : 362.4, 317.0, 295.4, 164.1, 137.6, 134.1, 124.2, 113.7, 76.2

【0128】実施例24 o-ヒドロキシフェトリエノ
ン3、5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイル
ヒドラゾン (o-hydroxyacetophenone 3,5-di-t-butyl-4-
hydroxybenzoylhydrazone)

収量：80%

(特性)

無色結晶 (mp: 218-219 °C)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm) : 13.42 (1H, brs), 11.14 (1H, brs), 7.65 (2H, s), 7.61 (1H, d, J=7.3Hz), 7.56 (1H, s), 7.31-7.26 (2H, s), 2.46 (3H, s), 1.44 (18H, s)

$^{13}\text{C-NMR}$, cm^{-1} : 360.0, 325.0, 295.6, 164.0, 160.3, 152.2, 143.5, 130.2, 115.4, 75.5

【0129】実施例25 2,4-ジ-t-ブチル-5-ヒドロキシベン
ゾイルヒドラゾン (2,4-dihydroxybenzaldehyde 3,5-di-
t-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazone)

収量：87%

(特性)

無色結晶 (m.p. 261-264 °C)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ ppm) : 11.64 (1H, s), 11.63 (1H, s), 9.87 (1H, s), 8.48 (1H, s), 7.66 (2H, s), 7.49 (1H, s), 7.24 (1H, d, J=6.3Hz), 6.35 (1H, d, J=6.8Hz), 6.31 (1H, s), 1.43 (18H, s)

$^{13}\text{C-NMR}$, cm^{-1} : 360.0, 324.4, 295.8, 163.4, 151.5, 143.6, 130.5, 124.4

【0130】実施例26 2,3-ジ-t-ブチル-5-ヒドロキシベン
ゾイルヒドラゾン (2,3-dihydroxybenzaldehyde 3,5-di-
t-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazone)

収量：61%

(特性)

無色結晶 (mp: 275-275 °C)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ ppm) : 11.83 (1H, s), 11.37 (1H, s), 9.11 (1H, s), 8.58 (1H, s), 7.68 (2H, s), 7.54 (1H, s), 6.91 (1H, d, J=7.8Hz), 6.84 (1H, d, J=7.8Hz), 6.73 (1H, t, J=7.8Hz), 1.44 (18H, s)

$^{13}\text{C-NMR}$, cm^{-1} : 361.0, 322.2, 296.2, 164.5, 154.0, 136.1, 130.7, 126.3, 123.7, 73.2

95.8, 163.9, 154.3, 147.7, 134.0, 130.0, 123.7, 124.1

【0135】実施例31 2-ヒドロキシ-4-メトキ
シベンゾイルヒドラゾン (2-hydroxy-4-me-
thoxybenzaldehyde 3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzo
ylhydrazone)

収量：96%

(特性)

無色結晶 (mp: 280-281 °C)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ ppm) : 11.78 (1H, s), 11.73 (1H, s), 8.53 (1H, s), 7.67 (2H, s), 7.52 (1H, s), 7.37 (1H, d, J=6.3Hz), 6.52-6.49 (2H, s), 3.78 (3H, s), 1.43 (18H, s)

$^{13}\text{C-NMR}$, cm^{-1} : 358.6, 323.0, 294.4, 164.9, 163.8, 160.9, 157.6, 151.1, 143.6, 136.2, 129.2, 124.0, 116.4, 114.5, 102.9

【0136】実施例32 2,5-ジ-t-ブチル-5-ヒドロキシベン
ゾイルヒドラゾン (2,5-dihydroxybenzaldehyde 3,5-di-
t-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazone)

収量：62%

(特性)

無色結晶 (mp: 229-232 °C)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ ppm) : 11.74 (1H, s), 10.57 (1H, s), 8.92 (1H, s), 8.54 (1H, s), 7.67 (2H, s), 7.52 (1H, s), 6.91 (1H, s), 6.76-6.72 (2H, s), 1.44 (18H, s)

$^{13}\text{C-NMR}$, cm^{-1} : 361.0, 322.2, 295.8, 164.4, 155.0, 149.2, 143.8, 136.6, 130.9, 124.0, 115.6

【0137】実施例33 o-ベンジル-3,5-ジ-t-
ブチル-4-ヒドロキシベンゾイルヒドラゾン (o-
benzyl 3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazone)

収量：95%

(特性)

無色結晶 (mp: 282-283 °C)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ ppm) : 11.83 (1H, s), 11.22 (1H, s), 8.63 (1H, s), 7.68 (2H, s), 7.54 (1H, s), 7.01 (1H, d, J=7.8Hz), 7.01 (1H, d, J=7.8Hz), 6.86 (1H, t, J=6.3Hz), 3.82 (3H, s), 1.44 (18H, s)

$^{13}\text{C-NMR}$, cm^{-1} : 357.8, 323.6, 296.4, 164.6, 154.0, 146.1, 124.6, 73.5

【0138】実施例34 4-(ジエチルアミノ)チ
タルアルデヒドヒドラゾン (4-diethylaminoal-
dehyde 5-di-t-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazone)

収量：81%

(特性)

淡褐色結晶 (mp: 235-236 °C)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ ppm) : 11.59 (1H, s), 11.53 (1H, s), 8.41 (1H, s), 7.65 (2H, s), 7.48 (1H, s), 7.15 (1H, d, J=6.8Hz), 6.25 (1H, d, J=6.3Hz), 6.12 (1H, s), 3.36 (4H, q, J=6.4Hz), 1.4

4 (18H, s), 1.12 (6H, t, J=6.8Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$, cm^{-1} : 360.0, 322.8, 163.2, 159.9, 152.1, 135.5, 130.3, 126.5, 113.5

【0139】実施例35 3,5-ジトロロリチアル
ルデヒドヒドラゾン (3,5-dihydroxy-4-hydroxybenzo
ylhydrazone)

収量：62%

(特性)

無色結晶 (mp: 298 °C)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ ppm) : 12.66 (1H, s), 12.23 (1H, s), 8.56 (1H, s), 7.70 (2H, s), 7.62 (1H, s), 7.59 (1H, d, J=2.0Hz), 7.56 (1H, d, J=2.0Hz), 1.44 (18H, s)

$^{13}\text{C-NMR}$, cm^{-1} : 361.6, 341.8, 321.8, 256.0, 164.1, 153.9, 145.2, 130.6, 123.9

【0140】実施例36 3,5-ジトロロリチアル
ルデヒドヒドラゾン (3,5-dihydroxy-4-hydroxybenzo
ylhydrazone)

収量：85%

(特性)

黄色結晶 (mp: 269-270 °C)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ ppm) : 12.44 (1H, brs), 8.79 (2H, brs), 8.76 (1H, s), 7.72 (2H, s), 7.65 (1H, s), 1.44 (18H, s)

$^{13}\text{C-NMR}$, cm^{-1} : 335.5, 295.5, 180.0, 162.0, 153.5, 125.5

【0141】実施例37 2-ヒドロキシ-1-ナフト
アルデヒドヒドラゾン (2-hydroxy-1-naphthaldehyde 3,5-di-
t-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazone)

収量：85%

(特性)

淡褐色結晶 (mp: >300°C)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ ppm) : 12.96 (1H, s), 11.94 (1H, s), 9.48 (1H, s), 8.22 (1H, d, J=8.8Hz), 7.90 (1H, t, J=9.0Hz), 7.74 (2H, s), 7.61-7.56 (2H, s), 7.40 (1H, t, J=7.6Hz), 7.23 (1H, d, J=8.8Hz), 1.46 (18H, s)

$^{13}\text{C-NMR}$, cm^{-1} : 361.2, 318.8, 295.8, 164.0, 160.2, 132.9, 124.2

【0142】実施例38 2,4,6-トリ-t-ブチル-5-ヒドロキシ
ベンゾイルヒドラゾン (2,4,6-tri-t-butyl-5-hydroxybenzo
ylhydrazone)

収量：5%

(特性)

淡褐色結晶 (mp: 200 °C (dec.))

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ ppm) : 11.60 (1H, s), 11.11 (2H, brs), 9.72 (1H, brs), 8.80 (1H, s), 7.67 (2H, s), 7.50 (1H, brs), 5.84 (2H, s), 1.43 (18H, s)

$^{13}\text{C-NMR}$, cm^{-1} : 361.6, 322.5, 296.2, 164.0, 161.4, 152.5, 140.3, 129.9, 115.6, 104.5, 82.8

【0143】実施例39 4,6-ジメチル-5-ヒドロキシチ
タル

7,3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイルヒドРАЗОН (4,6-dimethoxyasalyaiddehyde 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazone zone)
収率: 90%

(特性)
淡黄色結晶(mp. 303 °C)

PM(DMSO-d₆, δ ppm): 12.55(H, s), 11.75(H, s), 8.83(H, s), 7.68(2H, s), 7.53(H, s), 6.13(2H, s), 3.84(3H, s), 3.79(3H, s), 1.43(18H, s)

IR(NBr, cm⁻¹): 3600, 2960, 1634, 1604, 1437, 1343, 1241, 1213, 1156

[0144] 実施例40 2-メチルアミノペンツアルデヒド 3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイルヒドРАЗОН(2-methylaminobenzoaldehyde 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazone)
収率: 28%

(特性)
淡黄色結晶(mp. 303 °C)

PM(DMSO-d₆, δ ppm): 11.56(H, s), 8.51(H, s), 8.41(H, br), 7.44(4H), 7.68(2H, s), 7.50(H, s), 7.26-7.20(2H, m), 6.69(4H, s), 6.47(1H, s), 6.63(1H, s), 6.57(8H, s), 2.93(3H, d, J=4.4Hz), 1.44(18H, s)
IR(NBr, cm⁻¹): 3618, 3208, 2964, 1640, 1599, 1555, 1418, 1370, 1304, 1241, 1117, 706

[0145] 実施例41 8-ヒルミル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイルヒドРАЗОН(8-hydroquinoline 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazone)
収率: 69%

(特性)
淡黄色結晶(mp. 301-302 °C)

PM(DMSO-d₆, δ ppm): 11.50(H, s), 8.47(H, s), 8.45(H, br), 7.67(2H, s), 7.48(H, s), 7.00(H, d, J=7.3Hz), 6.90(H, d, J=7.3Hz), 6.47(H, s), 6.77(6H, s), 4.5(2H, m), 2.7(2H, m), 1.87(2H, m), 1.43(18H, s)

IR(NBr, cm⁻¹): 3612, 3425, 3222, 2954, 1637, 1607, 1556, 1518, 1429, 1366, 1303, 1240
[0146] 実施例42 2,3-ジメチル-6-ヒルミル-4-ヒドロキシベンゾイルヒドРАЗОН(2,3-dimethyl-4-hydroxybenzoaldehyde 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazone)
収率: 71%

(特性)
淡黄色結晶(mp. 272-275 °C(dec.))

PM(DMSO-d₆, δ ppm): 12.17(H, s), 11.80(H, s), 8.80(H, s), 8.21(H, s), 7.68(2H, s), 7.54(H, s), 3.83(3H, s), 3.81(3H, s), 2.23(3H, s), 1.44(18H, s)

361,1307,1244
[0151] 実施例47 2-ブチルアルデヒド 3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイルヒドРАЗОН(2-furaldehyde 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazone)
収率: 100%

(特性)
無色結晶(mp. 233-235 °C)

PM(DMSO-d₆, δ ppm): 11.52(H, br), 8.36(H, br), 7.79(H, br), 7.63(2H, br), 7.47(H, br), 6.87(H, br), 6.61(H, br), 1.43(18H, s)

IR(NBr, cm⁻¹): 3607, 3204, 2958, 1633, 1549, 1436, 1335, 1304, 1238, 1162, 1063, 1015, 941, 743, 700

[0152] 実施例48 ヒロル-2-カルボキシアルデヒド 3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイルヒドРАЗОН(pyrolic-2-carbaldehyde 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazone)
収率: 37%

(特性)
無色結晶(mp. 275-280 °C(dec.))

PM(DMSO-d₆, δ ppm): 11.48(H, br), 11.25(H, br), 8.27(H, d, J=2.0Hz), 7.61(2H, s), 7.42(H, s), 6.88(H, s), 6.44(H, s), 6.12(H, d, J=2.4Hz), 1.43(18H, s)
IR(NBr, cm⁻¹): 3631, 3441, 3212, 2955, 1634, 1606, 1551, 1437, 1357, 1307, 1238, 1141, 1065, 890, 729

[0153] 実施例49 2-キノアセンゾアルデヒド 3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイルヒドРАЗОН(2-quinolaldehyde 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazone)
収率: 85%

(特性)
無色結晶(mp. 237-238 °C)

PM(DMSO-d₆, δ ppm): 11.52(H, br), 8.70(H, br), 7.63(3H, br), 7.47(H, br), 7.40(H, br), 7.12(H, br), 1.43(18H, s)
IR(KBr, cm⁻¹): 3610, 3239, 2958, 1647, 1556, 1437, 1366, 1325, 1303, 1234, 700

[0154] 実施例50 ペンツアルデヒド F-N-メチル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイルヒドРАЗОН(benzaldehyde N-methyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazone)
参考例6で合成した化合物ペンツアルデヒド F-N-メチル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイルヒドРАЗОН(1.24g, 0.004mol) 及び 3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイルヒドРАЗОН(2.06g, 0.004mol) を塩化メチレン 20ml に加え、攪拌した。この溶液に、ジクロヘキシルカルボジイミド(DCC) 2.23g(0.004mol) を加

え、24時間攪拌した。析出物をろ去し、溶液を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで、クロホルム/流出部を溶液留去し、生じた結晶をろ取した。減圧下で乾燥し、標記化合物 2.02g (収率61%) を得た。

(特性)
無色結晶(mp. 245-246 °C)

PM(DMSO-d₆, δ ppm): 7.98(H, s), 7.61-7.57(2H, s), 7.51(2H, s), 7.42(H, s), 7.37-7.34(3H, s), 3.48(3H, s), 1.41(18H, s)

IR(NBr, cm⁻¹): 3385, 2954, 1643, 1608, 1471, 1408, 1345, 1314, 1238, 1069, 958, 883, 756, 685

[0156] 実施例51 サリチルアルデヒド F-N-メチル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイルヒドРАЗОН(salicylaldehyde N-methyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazone)
参考例7で合成した化合物サリチルアルデヒド F-N-メチル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイルヒドРАЗОН(1.44g, 0.004mol) 及び 3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイルヒドРАЗОН(2.40g, 0.004mol) を塩化メチレン 20ml に加え、攪拌した。この溶液に、DCC 2.37g(0.0115mol) を加え、24時間攪拌した。析出物をろ去し、溶液を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで、クロホルム/流出部を溶液留去し、生じた結晶をろ取した。減圧下で乾燥し、標記化合物 2.36g (収率: 64%) を得た。

(特性)
無色結晶(mp. 242-243 °C)

PM(DMSO-d₆, δ ppm): 10.04(H, br), 8.16(H, s), 7.47(H, d, J=7.3Hz), 7.42(3H, s), 7.20(H, s), 6.44-6.79(2H, m), 3.48(3H, s), 1.40(18H, s)
IR(NBr, cm⁻¹): 3385, 2954, 1645, 1619, 1600, 1475, 1409, 1343, 1312, 1229, 1072, 961, 891, 760, 702, 685

[0158] 実施例52 2,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド F-N-メチル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイルヒドРАЗОН(2,4-dihydroxybenzoaldehyde N-methyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazone)
参考例8で合成した化合物2,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド F-N-メチル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイルヒドРАЗОН(0.83g, 0.004mol) 及び 3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイルヒドРАЗОН(1.25g, 0.004mol) をジメチル-20ml 及び塩化メチレン 20ml の混合溶液に加え、攪拌した。この溶液に、DCC 1.24g(0.004mol) を加え、24時間攪拌した。析出物をメタノールに懸濁し、ろ取した。減圧下で乾燥し、標記化合物 1.14g (収率52%) を得た。

(特性)
淡黄色結晶(mp. 299-301 °C(dec.))

PM(DMSO-d₆, δ ppm): 10.07(H, br), 9.76(H, s), 8.06(H, s), 7.38(3H, s), 7.26(H, d, J=8.8Hz), 6.26(1H, d, J=8.3, 2.0Hz), 6.18(H, d, J=2.0Hz), 3.44(3H, s), 1.39(18H, s)

4 (3H, each-s)
IR (KBr, cm^{-1}): 3430, 3396, 1675, 1609, 1515, 1449, 1371, 1238, 1170, 1089
【0188】 実施例75 α -アセチルフェニル
フェニル-2, 5, 7, 8-テトラメチルピロゾン-2-
アセチルヒドРАЗОН (o-anisaldelyde
6-hydroxy-2, 5, 7, 8-tetramethylroman-2-acetylhydrazone)
収量: 69%

(特性)
無色結晶 (mp, 166-167 $^{\circ}\text{C}$)
IR (KBr, each-s): 7, 80, 7, 47 (1H, each-d, J=7, 8, 1, 5Hz), 7, 41-7, 32 (2H, a), 7, 07, 7, 03 (1H, each-d, J=8, 8Hz), 6, 99, 6, 90 (1H, each-t, J=7, 8Hz), 3, 85, 3, 82 (3H, each-s), 2, 99-2, 40 (4H, a), 2, 06-1, 78 (11H, a), 1, 38, 1, 34 (3H, each-s)
IR (Br, cm^{-1}): 3390, 2936, 1675, 1604, 1569, 1467, 1376, 1254, 1161, 1097, 753
【0189】 実施例76 α -アセチルサリチルフェニル
フェニル-2, 5, 7, 8-テトラメチルピロゾン-2-
アセチルヒドРАЗОН (o-acetylsalicylate hydrazide)
収量: 47%

(特性)
無色結晶 (mp, 170-171 $^{\circ}\text{C}$)
IR (KBr, each-s): 7, 80, 7, 50 (1H, each-d, J=7, 8Hz), 7, 46, 7, 41 (1H, each-d, J=7, 8Hz), 7, 38, 7, 32 (1H, each-s), 7, 32, 7, 23 (1H, each-t, J=7, 8Hz), 7, 16, 7, 12 (1H, each-d, J=7, 8Hz), 3, 31-2, 81 (2H, a), 2, 62-2, 42 (2H, a), 2, 37-2, 30 (3H, each-s), 2, 09-1, 80 (11H, a), 1, 38, 1, 34 (3H, each-s)
IR (Br, cm^{-1}): 3374, 1773, 1682, 1557, 1452, 1366, 1201, 1176, 1091, 1068, 908, 756
【0190】 実施例77 α -トルフェニル
フェニル-2, 5, 7, 8-テトラメチルピロゾン-2-
アセチルヒドРАЗОН (o-tolualdehyd
6-hydroxy-2, 5, 7, 8-tetramethylroman-2-acetylhydrazone)
収量: 91%

(特性)
無色結晶 (mp, 150 $^{\circ}\text{C}$)
IR (KBr, each-s): 7, 78, 7, 47 (1H, each-d, J=7, 8Hz), 7, 39, 7, 33 (1H, each-s), 7, 31-7, 14 (3H, a), 3, 00-2, 43 (4H, a), 2, 41-2, 36 (3H, each-s), 2, 06-1, 79 (11H, a), 1, 38, 1, 35 (3H, each-s)

-tetramethylchroman-2-acetylhydrazone)
収量: 54%

(特性)
淡黄色結晶 (mp, 153-155 $^{\circ}\text{C}$)
IR (KBr, each-s): 7, 47, 7, 40-7, 09 (4H, a), 3, 06-2, 50 (8H, a), 2, 06-1, 81 (13H, a), 1, 40, 1, 36 (3H, each-s)
IR (Br, cm^{-1}): 3400, 3222, 2930, 1662, 1540, 1454, 1344, 1252, 1087, 762
【0195】 実施例82 α -フェニル
フェニル-2, 5, 7, 8-テトラメチルピロゾン-2-
アセチルヒドРАЗОН (o-phenylacetophenone 6-hydroxy-2, 5, 7, 8-tetramethylchroman-2-acetylhydrazone)
収量: 52%

(特性)
無色結晶 (mp, 174-176 $^{\circ}\text{C}$)
IR (KBr, each-s): 7, 41 (1H, s), 7, 26 (1H, t, J=7, 1Hz), 6, 89-6, 85 (2H, a), 2, 67 (2H, s), 2, 64-2, 50 (2H, a), 2, 33 (3H, s), 2, 05-1, 80 (11H, a), 1, 37 (3H, s)
IR (Br, cm^{-1}): 3350, 3248, 1663, 1612, 1525, 1250, 1231, 1173, 1089, 756
【0196】 実施例83 2, 4-ジ
フェニルフェニル-2, 5, 7, 8-テトラメチルピロゾン-2-
アセチルヒドРАЗОН (2,4-diphenylbenzaldehyde 6-hydroxy-2, 5, 7, 8-tetramethylchroman-2-acetylhydrazone)
収量: 90%

(特性)
淡黄色結晶 (mp, 153 $^{\circ}\text{C}$)
IR (KBr, each-s): 7, 38 (1H, s), 11, 36 (1H, s), 9, 87 (1H, s), 8, 19 (1H, s), 7, 39 (1H, s), 7, 23 (1H, d, J=8, 8Hz), 6, 34 (1H, d, J=8, 8Hz), 6, 29 (1H, s), 2, 70-2, 40 (4H, a), 2, 10-1, 70 (11H, a), 1, 34 (3H, s)
IR (Br, cm^{-1}): 3222, 2932, 1653, 1633, 1610, 1521, 1240, 1216, 1177, 1163, 1083, 759
【0197】 実施例84 2, 3-ジ
フェニルフェニル-2, 5, 7, 8-テトラメチルピロゾン-2-
アセチルヒドРАЗОН (2,3-diphenylbenzaldehyde 6-hydroxy-2, 5, 7, 8-tetramethylchroman-2-acetylhydrazone)
収量: 75%

(特性)
淡黄色結晶 (mp, 184-186 $^{\circ}\text{C}$)
IR (KBr, each-s): 7, 39 (1H, brs), 11, 05 (1H, brs), 9, 12 (1H, brs), 8, 28 (1H, s), 7, 39 (1H, brs), 6, 90 (1H, d, J=7, 8Hz), 6, 83 (1H, d, J=7, 8Hz), 6, 71 (1H, t, J=7, 8Hz), 2, 70-2, 40 (4H, a), 2, 10-1, 80 (11H, a), 1, 35 (3H, s)
IR (Br, cm^{-1}): 3206, 1663, 1562, 1370, 1275, 1162, 1088

【0198】 実施例85 5-ニトロ
フェニル-2, 5, 7, 8-テトラメチルピロゾン-2-
アセチルヒドРАЗОН (5-nitro-1-cylaldehyde 6-hydroxy-2, 5, 7, 8-tetramethylchroman-2-acetylhydrazone)
収量: 75%

(特性)
黄色結晶 (mp, 230-231 $^{\circ}\text{C}$)
IR (KBr, each-s): 12, 27, 11, 50 (1H, each-brs), 11, 78, 11, 43 (1H, each-s), 8, 55, 8, 23 (1H, each-d, J=2, 9Hz), 8, 45, 8, 20 (1H, each-s), 8, 15, 8, 07 (1H, each-d, J=8, 8, 2, 9Hz), 7, 40, 7, 18 (1H, each-s), 7, 09, 7, 02 (1H, each-d, J=8, 8Hz), 3, 25-2, 50 (4H, a), 2, 10-1, 75 (11H, a), 1, 37, 1, 35 (3H, each-s)
IR (Br, cm^{-1}): 3600, 3208, 3062, 2926, 1667, 1613, 1528, 1482, 1399, 1284, 1253, 1197, 1086
【0199】 実施例86 2-ニ
トロフェニルフェニル-2, 5, 7, 8-テトラメチルピロゾン-2-
アセチルヒドРАЗОН (2-nitro-5-methylbenzaldehyde 6-hydroxy-2, 5, 7, 8-tetramethylchroman-2-acetylhydrazone)
収量: 90%

(特性)
淡黄色結晶 (mp, 153-154 $^{\circ}\text{C}$)
IR (KBr, each-s): 11, 57, 11, 33 (1H, each-s), 10, 60, 9, 62 (1H, each-s), 8, 32, 8, 22 (1H, each-s), 7, 40, 7, 33 (1H, each-s), 7, 07, 7, 03 (1H, each-d, J=2, 9Hz), 6, 89-6, 87 (2H, a), 3, 72, 3, 64 (3H, s), 2, 99-2, 44 (4H, a), 2, 06-1, 80 (11H, a), 1, 35 (3H, s)
IR (Br, cm^{-1}): 3384, 3292, 3210, 3056, 2934, 1669, 1628, 1493, 1269, 1164, 1084, 1058
【0200】 実施例87 5-クロ
フェニルフェニル-2, 5, 7, 8-テトラメチルピロゾン-2-
アセチルヒドРАЗОН (5-chlorosalicylaldehyd 6-hydroxy-2, 5, 7, 8-tetramethylchroman-2-acetylhydrazone)
収量: 85%

(特性)
無色結晶 (mp, 159-160 $^{\circ}\text{C}$)
IR (KBr, each-s): 11, 67, 11, 37 (1H, each-s), 11, 19, 10, 30 (1H, each-brs), 8, 32, 8, 20 (1H, each-s), 7, 61, 7, 45 (1H, each-d, J=2, 4Hz), 7, 40, 7, 30 (1H, each-s), 7, 26, 7, 19 (1H, each-d, J=8, 8, 2, 9Hz), 6, 89 (1H, d, J=8, 8Hz), 2, 99-2, 44 (4H, a), 2, 06-1, 79 (11H, a), 1, 35 (3H, s)
IR (Br, cm^{-1}): 3238, 3060, 2926, 1668, 1549, 1481, 1346, 1271, 1182, 1088
【0201】 実施例88 5-ア
フェニルフェニル-2, 5, 7, 8-テトラメチルピロゾン-2-
アセチルヒドРАЗОН (5-bromosalicylaldehyd

2, 5, 7, 8-tetramethylchroman-2-acetohydrazide)
 実験例7で合成した化合物ナリチルアルデヒド6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-テトラメチルクロン-2-アセチルヒドラゾン 1, 5.3g (4mmol) 及び5%NaOH 0.15gをメタノール20mlに加え、10時間静置した。溶液をセライトろ去し、溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付した。メタノール:クロロホルム=1:33溶出部を溶媒留去し、結晶を析出させ、その結晶をろ取した。ろ取した結晶を減圧下で乾燥し、無記化合物 1.31g (収率65%)を得た。

【0227】(特性)

無色結晶(m.p. 170-172 °C)
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm) : 9.62 (1H, s), 9.43 (1H, d, J=5, 9H), 7.37 (1H, s), 7.14 (1H, d, J=6, 4H), 7.07 (1H, t, J=7, 6H), 6.77 (1H, d, J=6, 3H), 6.72 (1H, t, J=7, 4H), 5.34 (1H, t, J=5, 9, 5, 9H), 3.89 (3H, s), 2.59 (2, 41 (2H, s), 2.33 (1H, d, J=13, 7H), 2.23 (1H, d, J=13, 7H), 2.08 (1, 67 (11H, s), 1.27 (3H, s)
 $^{13}\text{C-NMR}$, CDCl_3 : 134.77, 134.62, 132.94, 129.69, 129.3, 128.65, 123.55, 164.7, 163.5, 148.1, 145.5, 126.4, 123.9, 11.68, 10.88, 10.33, 7.57

【0228】実験例11.4 N'-(2, 4-ジヒドロキシベンジル)-6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-テトラメチルクロン-2-アセチルヒドラゾン(=2, 4-dihydroxybenzyl)-6-hydroxy-2, 5, 7, 8-tetramethylchroman-2-acetylhydrazide)
 実験例8.3で合成した化合物2, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-テトラメチルクロン-2-アセチルヒドラゾン 1, 5.94 (2mmol) 及び2-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-テトラメチルクロン-2-アセチルヒドラゾン 20mlに加え、24時間静置した。残渣をセライトろ去し、溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付した。メタノール:クロロホルム=2:25溶出部を溶媒留去し、減圧下で乾燥し、無記化合物 0.96g (収率60%)を得た。

【0229】(特性)

無色不定形固体
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm) : 9.44 (1H, s), 9.38 (1H, d, J=5, 4H), 9.05 (1H, s), 7.35 (1H, s), 6.87 (1H, d, J=8, 3H), 6.24 (1H, d, J=8, 4H), 6.13 (1H, dd, J=6, 3, 2, 4H), 5.15 (1H, s), 3.72 (2H, s), 2.58 (2, 40 (2H, s), 2.34 (1H, d, J=13, 2H), 2.24 (1H, d, J=13, 2H), 2.05 (1, 69 (11H, s), 1.28 (3H, s)
 $^{13}\text{C-NMR}$, CDCl_3 : 133.01, 129.78, 129.28, 123.53, 121.7, 165.1, 162.1, 51.5, 143.7, 12.98, 11.64, 11.10, 10.84, 9.78, 8.48

【0230】実験例11.5 N'-ベンゾイル-N'-6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-テトラメチルクロン-2-アセチルヒドラゾン(=benzoyl-N'-6-hydroxy-2, 5, 7, 8-tetramethylchroman-2-acetylhydrazide)
 安息香酸 0.246 (2mmol) 及びトリエチルアミン 0.334l

(2, 4mmol)を塩化メチルソル 10mlに加えて米油し、クロロホルムエチル(ethyl chloroformate) 0.214 (2, 4mmol)を加えた。米油で1時間静置した。参考例2で合成した化合物6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-テトラメチルクロン-2-アセチルヒドラゾン 0.56g (2mmol)を加え、徐々に攪拌し、室温で20時間静置した。反応液にクロロホルム50mlを加え、飽和重曹水、飽和食塩水で順次洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、メタノール:クロロホルム=1:50溶出部を溶媒留去し、無記化合物 0.36g (収率47%)を得た。

【0231】(特性)

無色不定形固体
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm) : 10.31 (1H, s), 9.87 (1H, s), 7.88 (1H, d, J=7, 8H), 7.56 (1H, t, J=7, 8H), 7.48 (2H, t, J=7, 8H), 7.38 (1H, s), 2.69 (2, 39 (4H, s), 2.10 (1, 79 (11H, s), 1.1 (3H, s)
 $^{13}\text{C-NMR}$, CDCl_3 : 136.1, 129.4, 165.6, 146.1, 125.6, 10.87

【0232】実験例11.6 N'-6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-テトラメチルクロン-2-アセチル-N'-ナリチルヒドラゾン(=6-hydroxy-2, 5, 7, 8-tetramethylchroman-2-acetyl-N'-nalticylhydrazide)
 参考例2で合成した化合物6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-テトラメチルクロン-2-アセチルヒドラゾン 0.56g (2mmol) 及びナリチルヒドラゾン 0.26g (2mmol)をジメチルホルムアミド 10mlに加え、攪拌した。この溶液に、DCC 0.41g (2mmol)を加え、24時間静置した。析出物をろ去し、溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、飽和エチル:クロロホルム=1:1溶出部を溶媒留去し、無記化合物 0.21g (収率26%)を得た。

(特性)

淡黄色不定形固体
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm) : 11.91 (1H, s), 10.58 (1H, brs), 10.19 (1H, s), 7.89 (1H, d, J=7, 8H), 7.42 (1H, t, J=7, 8H), 7.38 (1H, s), 6.96 (6, 89 (2H, s), 2.68 (2, 43 (4H, s), 2.07 (1, 79 (11H, s), 1.39 (3H, s)
 $^{13}\text{C-NMR}$, CDCl_3 : 133.03, 129.38, 164.8, 160.7, 147.2, 137.2, 131.3, 12.59, 11.62, 10.86, 7.55

【0233】実験例11.7 N'-エネキル-6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-テトラメチルクロン-2-アセチルヒドラゾン(=6-hydroxy-2, 5, 7, 8-tetramethylchroman-2-acetylhydrazide)
 6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-テトラメチルクロン-2-アセチルヒドラゾン 0.56g (2mmol) 及びトリエチルアミン 0.254 (2mmol)をジメチルホルムアミド 4mlに加え、攪拌した。この溶液に、DCC 0.41g (2mmol)を加え、12時間静置した。析出物をろ去し、溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、メタノール:クロロホルム=1:50溶出部を溶媒留去し、生じた

結晶をろ取した。減圧下で乾燥し、無記化合物 0.30g (収率17%)を得た。

【0234】(特性)

無色結晶(m.p. 122-123 °C)
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm) : 7.85 (1H, brt, J=5, 1H), 7.36 (1H, s), 7.26 (1, 15 (9H, s), 3.31 (3, 27 (2H, s), 2.71 (2H, t, J=7, 1H), 2.56 (2, 43 (2H, s), 2.36 (1H, d, J=13, 7H), 2.27 (1H, d, J=13, 7H), 2.05 (3H, s), 2.02 (3H, s), 1.96 (3H, s), 1.92 (1, 85 (1H, s), 1.74 (1, 67 (1H, s), 1.26 (3H, s)
 $^{13}\text{C-NMR}$, CDCl_3 : 133.77, 129.31, 165.4, 153.3, 145.4, 141.7, 123.6, 117.6, 10.89, 7.55, 7.06

【0235】実験例11.8 N-(2-ヒドロキシエネキル)-6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-テトラメチルクロン-2-アセチルヒドラゾン(=2-hydroxyphenethyl)-6-hydroxy-2, 5, 7, 8-tetramethylchroman-2-acetylhydrazide)
 6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-テトラメチルクロン-2-アセチルヒドラゾン 0.56g (2mmol) 及び2-ヒドロキシエネキルアミン 0.264 (2mmol)をジメチルホルムアミド 4mlに加え、攪拌した。この溶液に、DCC 0.41g (2mmol)を加え、12時間静置した。析出物をろ去し、溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、メタノール:クロロホルム=1:50溶出部を溶媒留去し、減圧下で乾燥し、無記化合物 0.68g (収率69%)を得た。

(特性)

無色無定形固体
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm) : 9.27 (1H, s), 7.41 (1H, brt, J=5, 1H), 7.35 (1H, s), 7.03 (6, 97 (2H, s), 6.77 (1H, d, J=7, 8H), 6.68 (1H, t, J=7, 3H), 3.26 (1H, d, J=6, 7H), 2.66 (2H, t, J=7, 3H), 2.60 (2, 43 (1H, s), 2.37 (1H, d, J=13, 2H), 2.28 (1H, d, J=13, 2H), 2.05 (1, 88 (1H, s), 1.78 (1, 70 (1H, s), 1.2 (3H, s)
 $^{13}\text{C-NMR}$, CDCl_3 : 133.88, 129.28, 164.5, 153.9, 145.6, 137.9, 125.2, 10.85, 7.54

【0236】実験例11.9 プロピオンアルデヒド6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-テトラメチルクロン-2-アセチルヒドラゾン(propionaldehyde 6-hydroxy-2, 5, 7, 8-tetramethylchroman-2-acetylhydrazide)
 参考例2で合成した化合物6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-テトラメチルクロン-2-アセチルヒドラゾン 0.56g (2mmol) 及びプロピオンアルデヒド 0.154l (2mmol)をメタノール 10mlに溶かし、室温で24時間静置した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付した。無記化合物:ノーヘキサン=2:1溶出部を溶媒留去し、無記化合物及びノーヘキサンを加えて結晶化させ、ろ取した。減圧下で乾燥し、無記化合物 0.27g (収率42%)を得た。

【0237】(特性)

無色結晶(m.p. 85-89 °C)
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm) : 10.89, 10.84 (1H, each=s), 7.44, 7.28 (1H, each=t, J=4, 9H), 7.38, 7.35 (1H, each=s), 2.83 (1, 76 (1H, s), 1.33, 1.31 (3H, each=s), 1.02, 0.90 (3H, each=t, J=7, 6H)
 $^{13}\text{C-NMR}$, CDCl_3 : 133.93, 132.4, 135.7, 297.2, 293.3, 166.0, 156.0, 143.7, 12.94, 11.58, 10.87, 10.17, 9.22, 8.56

【0238】実験例12.0 N'-ベンゾイル-N'-2, 5, 7, 8-テトラメチルクロン-2-アセチルヒドラゾン(=benzoyl-N'-2, 5, 7, 8-tetramethylchroman-2-acetylhydrazide)
 安息香酸 0.246 (2mmol) 及びトリエチルアミン 0.334l

(2, 4mmol)を塩化メチルソル 10mlに加えて米油し、クロロホルムエチル(ethyl chloroformate) 0.214 (2, 4mmol)を加えた。米油で1時間静置した。参考例2で合成した化合物6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-テトラメチルクロン-2-アセチルヒドラゾン 0.56g (2mmol)を加え、徐々に攪拌し、室温で20時間静置した。反応液にクロロホルム50mlを加え、飽和重曹水、飽和食塩水で順次洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、メタノール:クロロホルム=1:50溶出部を溶媒留去し、無記化合物 0.36g (収率47%)を得た。

【0239】(特性)

無色結晶(m.p. 110-112 °C)
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm) : 11.04, 11.00 (1H, each=s), 7.40, 7.37 (1H, each=s), 7.33, 7.20 (1H, each=t, J=6, 4H), 5.22, 5.14 (1H, d, J=4, 9H), 4.95 (6H), 4.71, 4.66 (1H, each=t, J=5, 9H), 2.85 (2, 33 (4H, s), 2.09 (1, 77 (1H, s), 1.33, 1.31 (3H, each=s)
 $^{13}\text{C-NMR}$, CDCl_3 : 133.93, 132.48, 136.3, 293.1, 293.3, 163.3, 156.3, 150.4, 137.9, 12.56, 11.64, 10.86

【0240】実験例12.1 2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオンアルデヒド6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-テトラメチルクロン-2-アセチルヒドラゾン(2, 2-dimethyl-3-hydroxypropionaldehyde 6-hydroxy-2, 5, 7, 8-tetramethylchroman-2-acetylhydrazide)
 収率: 7.4%

(特性)

無色結晶(m.p. 209-211 °C)
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm) : 10.84, 10.83 (1H, each=s), 7.40, 7.39 (1H, each=s), 7.35, 7.23 (1H, each=t), 4.73, 4.69 (1H, each=t, J=5, 4H), 3.29 (3, 24 (2H, each=t, J=5, 4H), 2.85 (2, 32 (4H, s), 2.05 (1, 76 (1H, s), 1.33, 1.31 (3H, each=s), 1.00, 0.93 (6H, each=s)
 $^{13}\text{C-NMR}$, CDCl_3 : 134.07, 132.58, 129.28, 164.9, 156.9, 145.7, 134.7, 12.57, 11.70, 10.63

【0241】実験例12.2 ベンズアルデヒド6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-テトラメチルクロン-2-アセチルヒドラゾン(benzaldehyde 6-hydroxy-2, 5, 7, 8-tetramethylchroman-2-acetylhydrazide)
 参考例3で合成した化合物6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-テトラメチルクロン-2-アセチルヒドラゾン 0.53g (2mmol) 及びベンズアルデヒド 0.214l (2mmol)をメタノール 10mlに溶かし、70°Cで5時間静置した。生じた結晶をろ取した。減圧下で乾燥し、無記化合物 0.58g (収率82%)を得た。

【0241】(特性)

436, 1360, 1394, 1260, 1115, 962, 811
 【02561】 英特開1344 4-6-ジメチルアセチル
 サリチルアルデヒド F3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒ
 ドキシベンゾイルヒドrazon(4,6-diisopropoxy
 salicylaldehyde 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazon)

収率: 83%
 (特性)
 無色結晶(m.p.>300℃)
 IR(KBr, cm⁻¹): 3267, 3444, 2956, 1650, 1633, 1621, 1564, 1484, 1435, 1354, 1307, 1240, 1162, 1105, 1070, 971, 889, 77

436, 1360, 1394, 1260, 1115, 962, 811
 【02561】 英特開1344 4-6-ジメチルアセチル
 サリチルアルデヒド F3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒ
 ドキシベンゾイルヒドrazon(4,6-diisopropoxy
 salicylaldehyde 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazon)

収率: 83%
 (特性)
 無色結晶(m.p.>300℃)
 IR(KBr, cm⁻¹): 3267, 3444, 2956, 1650, 1633, 1621, 1564, 1484, 1435, 1354, 1307, 1240, 1162, 1105, 1070, 971, 889, 77

436, 1360, 1394, 1260, 1115, 962, 811
 【02561】 英特開1344 4-6-ジメチルアセチル
 サリチルアルデヒド F3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒ
 ドキシベンゾイルヒドrazon(4,6-diisopropoxy
 salicylaldehyde 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazon)

収率: 83%
 (特性)
 無色結晶(m.p.>300℃)
 IR(KBr, cm⁻¹): 3267, 3444, 2956, 1650, 1633, 1621, 1564, 1484, 1435, 1354, 1307, 1240, 1162, 1105, 1070, 971, 889, 77

436, 1360, 1394, 1260, 1115, 962, 811
 【02561】 英特開1344 4-6-ジメチルアセチル
 サリチルアルデヒド F3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒ
 ドキシベンゾイルヒドrazon(4,6-diisopropoxy
 salicylaldehyde 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazon)

収率: 83%
 (特性)
 無色結晶(m.p.>300℃)
 IR(KBr, cm⁻¹): 3267, 3444, 2956, 1650, 1633, 1621, 1564, 1484, 1435, 1354, 1307, 1240, 1162, 1105, 1070, 971, 889, 77

436, 1360, 1394, 1260, 1115, 962, 811
 【02561】 英特開1344 4-6-ジメチルアセチル
 サリチルアルデヒド F3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒ
 ドキシベンゾイルヒドrazon(4,6-diisopropoxy
 salicylaldehyde 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazon)

収率: 83%
 (特性)
 無色結晶(m.p.>300℃)
 IR(KBr, cm⁻¹): 3267, 3444, 2956, 1650, 1633, 1621, 1564, 1484, 1435, 1354, 1307, 1240, 1162, 1105, 1070, 971, 889, 77

436, 1360, 1394, 1260, 1115, 962, 811
 【02561】 英特開1344 4-6-ジメチルアセチル
 サリチルアルデヒド F3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒ
 ドキシベンゾイルヒドrazon(4,6-diisopropoxy
 salicylaldehyde 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazon)

収率: 83%
 (特性)
 無色結晶(m.p.>300℃)
 IR(KBr, cm⁻¹): 3267, 3444, 2956, 1650, 1633, 1621, 1564, 1484, 1435, 1354, 1307, 1240, 1162, 1105, 1070, 971, 889, 77

15(H, d, J=6.8Hz), 2.24(3H, s), 1.44(18H, s)
 IR(KBr, cm⁻¹): 3267, 3444, 2956, 1650, 1633, 1621, 1564, 1484, 1435, 1354, 1307, 1240, 1162, 1105, 1070, 971, 889, 77

15(H, d, J=6.8Hz), 2.24(3H, s), 1.44(18H, s)
 IR(KBr, cm⁻¹): 3267, 3444, 2956, 1650, 1633, 1621, 1564, 1484, 1435, 1354, 1307, 1240, 1162, 1105, 1070, 971, 889, 77

15(H, d, J=6.8Hz), 2.24(3H, s), 1.44(18H, s)
 IR(KBr, cm⁻¹): 3267, 3444, 2956, 1650, 1633, 1621, 1564, 1484, 1435, 1354, 1307, 1240, 1162, 1105, 1070, 971, 889, 77

15(H, d, J=6.8Hz), 2.24(3H, s), 1.44(18H, s)
 IR(KBr, cm⁻¹): 3267, 3444, 2956, 1650, 1633, 1621, 1564, 1484, 1435, 1354, 1307, 1240, 1162, 1105, 1070, 971, 889, 77

15(H, d, J=6.8Hz), 2.24(3H, s), 1.44(18H, s)
 IR(KBr, cm⁻¹): 3267, 3444, 2956, 1650, 1633, 1621, 1564, 1484, 1435, 1354, 1307, 1240, 1162, 1105, 1070, 971, 889, 77

15(H, d, J=6.8Hz), 2.24(3H, s), 1.44(18H, s)
 IR(KBr, cm⁻¹): 3267, 3444, 2956, 1650, 1633, 1621, 1564, 1484, 1435, 1354, 1307, 1240, 1162, 1105, 1070, 971, 889, 77

15(H, d, J=6.8Hz), 2.24(3H, s), 1.44(18H, s)
 IR(KBr, cm⁻¹): 3267, 3444, 2956, 1650, 1633, 1621, 1564, 1484, 1435, 1354, 1307, 1240, 1162, 1105, 1070, 971, 889, 77

15(H, d, J=6.8Hz), 2.24(3H, s), 1.44(18H, s)
 IR(KBr, cm⁻¹): 3267, 3444, 2956, 1650, 1633, 1621, 1564, 1484, 1435, 1354, 1307, 1240, 1162, 1105, 1070, 971, 889, 77

15(H, d, J=6.8Hz), 2.24(3H, s), 1.44(18H, s)
 IR(KBr, cm⁻¹): 3267, 3444, 2956, 1650, 1633, 1621, 1564, 1484, 1435, 1354, 1307, 1240, 1162, 1105, 1070, 971, 889, 77

15(H, d, J=6.8Hz), 2.24(3H, s), 1.44(18H, s)
 IR(KBr, cm⁻¹): 3267, 3444, 2956, 1650, 1633, 1621, 1564, 1484, 1435, 1354, 1307, 1240, 1162, 1105, 1070, 971, 889, 77

15(H, d, J=6.8Hz), 2.24(3H, s), 1.44(18H, s)
 IR(KBr, cm⁻¹): 3267, 3444, 2956, 1650, 1633, 1621, 1564, 1484, 1435, 1354, 1307, 1240, 1162, 1105, 1070, 971, 889, 77

15(H, d, J=6.8Hz), 2.24(3H, s), 1.44(18H, s)
 IR(KBr, cm⁻¹): 3267, 3444, 2956, 1650, 1633, 1621, 1564, 1484, 1435, 1354, 1307, 1240, 1162, 1105, 1070, 971, 889, 77

4-イソプロポキシチラルアルデヒドを他のアルデヒド化合物に代る以外は実施例146と実質的に同様に処理して、以下の化合物を製造した。

実施例147 3-イソプロポキシチラルアルデヒド6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-ネトラマチラルクロン-2-アセチルヒドラン(3-isopropoxysalicylaldehyde 6-hydroxy-2,5,7,8-tetraethylchroman-2-acetylhydrazone)

収率: 62%

(特性)

無色結晶(m.p.150-154℃)
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 11.59, 11.29(1H, each-s), 10.91, 9.18(1H, each-s), 8.33, 8.30(1H, each-s), 7.09, 7.02(1H, each-d, J=1.5and8, 1Hz), 7.00, 6.96(1H, each-d, J=1.5and8, 1Hz), 6.81, 6.73(1H, each-t, J=6, 1Hz), 4.58-4.49(1H, m), 2.91-2.43(4H, m), 1.35, 1.32(3H, each-s), 1.27, (6H, d, J=5, 9Hz)

[02701] 実施例148 2-ヒドロキシ-3-メトキシシナマルアルデヒド6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-ネトラマチラルクロン-2-アセチルヒドラン(2-hydroxy-3-methoxysinamaldehyde 6-hydroxy-2,5,7,8-tetraethylchroman-2-acetylhydrazone)

収率: 76%

(特性)

淡黄色結晶(m.p.118-126℃)
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 11.17, 11.11(1H, each-s), 9.11, 9.06(1H, each-s), 7.90, 7.76(1H, each-s), 7.77, 7.75(1H, each-s), 7.19, 7.07(2H, m), 6.99-6.72(3H, m), 3.82, 3.81(3H, each-s), 2.62-2.47(4H, m), 2.87, 2.49(1H, each-d, J=13, 3Hz), 2.79, 2.41(1H, each-d, J=13, 3Hz), 2.06-1.94(10H, m), 1.87-1.75(1H, m), 1.34, 1.32(3H, each-s)

IR(KBr, cm^{-1}): 3400, 3260, 2920, 1664, 1619, 1589, 1547, 1478, 1467, 1440, 1365, 1261, 1220, 1086, 1070, 919, 775, 728 [02711] 実施例149 3-メチル-6-イソプロピルチラルアルデヒド6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-ネトラマチラルクロン-2-アセチルヒドラン(3-methyl-6-isopropylsalicylaldehyde 6-hydroxy-2,5,7,8-tetraethylchroman-2-acetylhydrazone)

収率: 75%

(特性)

淡黄色結晶(m.p.120-123℃)
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 12.54(1H, s), 11.62(1H, s), 8.74(1H, s), 7.44(1H, s), 7.14(1H, d, J=7.8Hz), 6.74(1H, d, J=7.8Hz), 3.19(1H, sept, J=6, 8Hz), 2.65-2.44(4H, m), 2.14(3H, s), 2.04(6H, s), 1.96(3H, s), 2.00-1.80(2H, m), 1.35(3H, s), 1.18-1.25(6H, m)

IR(KBr, cm^{-1}): 3232, 2964, 2926, 1663, 1597, 1535, 1458, 1362, 1357, 1317, 1251, 1240, 1192, 1178, 1084, 967, 815, 645 [02721] 実施例150 4, 6-ジイソプロポキシチラルアルデヒド6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-

ネトラマチラルクロン-2-アセチルヒドラン(4,6-diisopropoxysalicylaldehyde 6-hydroxy-2,5,7,8-tetraethylchroman-2-acetylhydrazone)

収率: 52%

(特性)

無色油状物
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 12.21(1H, s), 11.48(1H, s), 8.50(1H, s), 7.42(1H, s), 6.07(1H, d, J=2, 0Hz), 6.05(1H, d, J=2, 0Hz), 4.65(2H, sept, J=6, 0Hz), 2.65-2.38(4H, m), 2.05(3H, s), 2.03(3H, s), 1.97(3H, s), 2.10-1.78(2H, m), 1.34(3H, s), 1.29(6H, d, J=6, 0Hz), 1.26(6H, d, J=6, 0Hz)

[02731] 実施例151 4-ジメチルアミノチラルアルデヒド6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-ネトラマチラルクロン-2-アセチルヒドラン(4-dimethylaminosalicylaldehyde 6-hydroxy-2,5,7,8-tetraethylchroman-2-acetylhydrazone)

収率: 46%

(特性)

淡褐色結晶(m.p.211-216℃)
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 11.31, 11.07(1H, each-s), 11.37, 10.16(1H, each-s), 8.29, 8.15(1H, each-s), 7.42, 7.37(1H, each-s), 7.19, 7.18(1H, each-d, J=8, 0Hz), 6.26, 6.24(1H, each-d, J=2, 0 and 8, 0Hz), 6.14, 6.11(1H, each-d, J=2, 0Hz), 2.95, 2.92(6H, each-s), 2.65-2.39(4H, m), 2.06-1.77(11H, m), 1.34, 1.33(3H, each-s)

IR(KBr, cm^{-1}): 3397, 3265, 2991, 1663, 1633, 1595, 1524, 1443, 1361, 1266, 1218, 1173, 1140, 1112, 1084, 1007, 979, 97 [02741] 実施例152 4-ジ-*n*-プロピルアミノチラルアルデヒド6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-ネトラマチラルクロン-2-アセチルヒドラン(4-di-n-propylaminosalicylaldehyde 6-hydroxy-2,5,7,8-tetraethylchroman-2-acetylhydrazone)

収率: 72%

(特性)

淡褐色結晶(m.p.110-113℃)
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 11.25, 11.04(1H, each-s), 11.31, 10.09(1H, each-s), 8.12, 8.04(1H, each-s), 7.40, 7.35(1H, each-s), 7.14, 7.12(1H, each-d, J=8, 0Hz), 6.23-6.15(1H, m), 6.08-6.05(1H, m), 3.28-3.17(4H, m), 2.65-2.37(4H, m), 2.07-1.77(11H, m), 1.69-1.47(4H, m), 1.34, 1.33(3H, each-s), 0.89(6H, t, J=7, 3Hz)

IR(KBr, cm^{-1}): 3444, 3226, 2960, 2931, 2872, 1632, 1598, 1556, 1519, 1465, 1416, 1359, 1251, 1211, 1134, 1086, 1006, 920, 827, 787, 751, 648

[02751] 実施例153 3-ヒドロキシヒュンチラルアルデヒド6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-ネトラマチラルクロン-2-アセチルヒドラン(3-hydroxyphenylsalicylaldehyde 6-hydroxy-2,5,7,8-tetraethylchroman-2-acetylhydrazone)

収率: 67%

(特性)

無色結晶(m.p.190-195℃)
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 11.93, 11.61(1H, each-s), 11.51, 10.35(1H, each-s), 8.34, 8.24(1H, each-s), 8.20-8.12(1H, m), 7.45-7.12(3H, m), 2.97-2.47(4H, m), 2.07-1.80(11H, m), 1.35, 1.33(3H, each-s)

IR(KBr, cm^{-1}): 3444, 3208, 2929, 1665, 1557, 1446, 1418, 1374, 1298, 1256, 1178, 1088, 1059, 1032, 807, 753, 686, 682, 560

[02761] 実施例154 4-ヒュンチルチラルアルデヒド6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-ネトラマチラルクロン-2-アセチルヒドラン(4-phenylsalicylaldehyde 6-hydroxy-2,5,7,8-tetraethylchroman-2-acetylhydrazone)

収率: 55%

(特性)

淡黄色結晶(m.p.273-278℃)
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 11.27, 11.04(1H, each-s), 11.41, 10.19(1H, each-s), 8.13, 8.05(1H, each-s), 7.40, 7.36(1H, each-s), 7.16, 7.14(1H, each-d, J=8, 0Hz), 6.13-6.09(1H, each-d, J=2, 0 and 8, 0Hz), 5.99-5.96(1H, each-d, J=2, 0Hz), 3.30-3.20(4H, m), 2.83-2.30(4H, m), 2.07-1.77(11H, m), 1.34, 1.33(3H, each-s)

IR(KBr, cm^{-1}): 3444, 3195, 3041, 2969, 2936, 2922, 1632, 1597, 1525, 1418, 1377, 1359, 1348, 1253, 1231, 1177, 1161, 142, 117, 105, 821, 787, 648

[02771] 実施例155 4-ヒュンチルチラルアルデヒド6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-ネトラマチラルクロン-2-アセチルヒドラン(4-phenylsalicylaldehyde 6-hydroxy-2,5,7,8-tetraethylchroman-2-acetylhydrazone)

収率: 69%

(特性)

無色結晶(m.p.225-228℃)
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 11.33, 11.09(1H, each-s), 11.31, 10.07(1H, each-s), 8.14, 8.07(1H, each-s), 7.39, 7.34(1H, each-s), 7.18(1H, d, J=8, 8Hz), 6.47, 6.42(1H, each-d, J=2, 0 and 8, 8Hz), 6.33-6.31(1H, each-d, J=2, 0Hz), 3.29-3.17(4H, m), 2.86-2.37(4H, m), 2.07-1.78(11H, m), 1.60-1.55(6H, m), 1.34(3H, s)

IR(KBr, cm^{-1}): 3444, 2932, 1663, 1631, 1599, 1556, 1516, 1451, 1356, 1241, 1220, 1121, 1087, 1023, 971, 791

[02781] 実施例156 2-ヒドロキシ-6-メチルニチチラルアルデヒド6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-ネトラマチラルクロン-2-アセチルヒドラン(2-methyl-6-hydroxyphenylsalicylaldehyde 6-hydroxy-2,5,7,8-tetraethylchroman-2-acetylhydrazone)

収率: 24%

(特性)

淡黄色結晶(m.p.176-178℃)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 11.95, 11.91(1H, each-s), 11.26, 11.22(1H, each-s), 8.25, 8.04(1H, each-s), 7.85, 7.35(1H, each-d, J=7, 5Hz), 7.41, 7.34(1H, each-s), 6.12-5.98(1H, each-d, J=7, 5Hz), 2.70-2.48(2H, m), 3.02, 2.48(1H, each-d, J=13, 5Hz), 2.74, 2.40(1H, each-d, J=13, 5Hz), 2.22, 2.20(3H, each-s), 2.07-1.70(11H, m), 1.37, 1.33(3H, each-s)

IR(KBr, cm^{-1}): 3418, 2933, 1651, 1645, 1557, 1470, 1463, 1455, 1379, 1256, 1209, 1132, 1088, 1061, 777, 584

[02791] 実施例157 4-メチルノリチラルアルデヒド6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-ネトラマチラルクロン-2-アセチルヒドラン(4-methylnorisylsalicylaldehyde 6-hydroxy-2,5,7,8-tetraethylchroman-2-acetylhydrazone)

収率: 73%

(特性)

淡黄色結晶(m.p.212-214℃)
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 11.40, 11.14(1H, each-s), 11.37, 10.14(1H, each-s), 8.18, 8.10(1H, each-s), 7.41, 7.36(1H, each-s), 7.25, 7.23(1H, each-d, J=8, 8Hz), 6.51, 6.46(1H, each-d, J=2, 0 and 8, 8Hz), 6.39, 6.34(1H, each-d, J=2, 0Hz), 3.75-3.68(4H, m), 3.2-2.3, 1.0(4H, m), 2.90-2.40(4H, m), 2.07-1.78(11H, m), 1.34(3H, s)

IR(KBr, cm^{-1}): 3459, 3428, 3227, 2972, 2929, 1659, 1628, 1556, 1514, 1505, 1454, 1253, 1234, 1192, 1118, 1086, 1047, 981, 894, 840, 788, 667, 625

[02801] 実施例158 4-(4-エチル-1-ヒュンチル)チラルアルデヒド6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-ネトラマチラルクロン-2-アセチルヒドラン(4-(4-ethyl-1-phenazinyl)salicylaldehyde 6-hydroxy-2,5,7,8-tetraethylchroman-2-acetylhydrazone)

収率: 65%

(特性)

淡褐色結晶(m.p.208-222℃)
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 11.37, 11.11(1H, each-s), 11.33, 10.10(1H, each-s), 8.16, 8.08(1H, each-s), 7.41, 7.36(1H, each-s), 7.22, 7.21(1H, each-d, J=8, 8Hz), 6.50, 6.45(1H, each-d, J=2, 0 and 8, 8Hz), 6.37, 6.33(1H, each-d, J=2, 0Hz), 3.26-3.14(4H, m), 2.70-2.30(10H, m), 2.06-1.76(11H, m), 1.34(3H, s), 1.03(3H, t, J=7, 3Hz)

IR(KBr, cm^{-1}): 3455, 3303, 2971, 2956, 2827, 1670, 1620, 1601, 1595, 1515, 1450, 1380, 1356, 1217, 1201, 1161, 1124, 1087, 1058, 1026, 980, 779, 646
【0281】 実施例1 5-9 4-ヒュリジノ-6-ヒドロキシチラルデヒド-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-テトラメチルクロロベンゾ-2-アセチルヒドラルゾン(4-*p*-*tert*-idino-6-*isopropoxysalicylaldehyde*-6-*hydroxy*-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-acetylhydrazone)
収率: 50%

(特性)

淡黄色結晶(m.p. 240-245 $^{\circ}\text{C}$)
PbR(DMSO- d_6 , δ ppm): 11.27, 11.11(H, each-s), 10.78, 10.33(H, each-s), 8.44, 8.34(H, each-s), 7.40, 7.36(H, each-s), 5.88, 5.87(H, each-s), 3.23-3.15(4H, m), 2.8-5.2, 35(4H, m), 2.06-1.76(HH, m), 1.66-1.50(6H, m), 1.3-4.1, 29(3H, each-s) IR(KBr, cm^{-1}): 3814, 3312, 2933, 2853, 3, 1639, 1597, 1526, 1452, 1417, 1255, 1202, 1121, 1085, 1060, 855, 811

【0282】 実施例1 6-0 4-ヒュリジノ-6-ヒュトロキシチラルデヒド-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-テトラメチルクロロベンゾ-2-アセチルヒドラルゾン(4-*p*-*tert*-idino-6-*isopropoxysalicylaldehyde*-6-*hydroxy*-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-acetylhydrazone)
収率: 76%

(特性)

淡黄色結晶(m.p. 192-195 $^{\circ}\text{C}$)
PbR(DMSO- d_6 , δ ppm): 11.33, 11.16(HH, each-s), 11.96, 11.00(HH, each-s), 8.44, 8.38(HH, each-s), 7.39, 7.34(H, each-s), 6.04(HH, d, J=2.0Hz), 5.95(HH, d, J=2.0Hz), 4.66(HH, sept, J=6.0Hz), 3.30-3.22(4H, m), 2.80-2.37(4H, m), 2.08-1.77(HH, s), 1.34(3H, s), 1.28(6H, t, J=6.0Hz) IR(KBr, cm^{-1}): 3396, 3339, 2976, 2933, 1675, 1626, 1596, 1544, 1505, 1452, 1383, 1333, 1261, 1235, 1203, 1173, 1121, 1087, 1062, 997, 931, 923, 860, 812, 474

【0283】 実施例1 6-1 4-(N-メトキシカルボニルメチル) シクロペンチルアミンチラルデヒド-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-テトラメチルクロロベンゾ-2-アセチルヒドラルゾン(4-(*N*-methoxycarbonylmethyl)cyclopentylmethylcycloaldehyde-6-*hydroxy*-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-acetylhydrazone)
収率: 43%

(特性)

淡黄色油状物
PbR(DMSO- d_6 , δ ppm): 11.32, 11.10(HH, each-s), 11.33, 10.10(HH, each-s), 8.14, 8.06(HH, each-s), 7.42, 7.36(H, each-s), 7.19, 7.17(HH, each-d, J=8.8Hz), 6.25, 6.21(H, each-d, J=2.0 and 8.8Hz), 6.14, 6.10(HH, each-d, J=2.0Hz), 4.25-4.10(HH, m), 4.08-4.02(2H, s), 3.68(3H, s), 2.99-2.38(4H, m), 2.06-1.78(13H, m), 1.72-1.39(6H, m),

1.34, 1.33(3H, each-s)
【0284】 実施例1 6-2 オ-ペンニン-3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジルヒドラルゾン(4-*ortho*-111in 3,5-diisopropyl-4-*hydroxybenzyl*hydrazone)
参考例1 6で合成した化合物3, 5-ジメチルベンジル-4-ヒドロキシベンゾヒドラルゾ, 0.476(2mmol) 及びオ-ペンニン 0.306(2mmol) をエタノール 20mlに溶かし, 60 $^{\circ}\text{C}$ で3時間攪拌した。析出した結晶をろ取り、減圧で乾燥し、純記化合物 0.22g (収率: 30%)を得た。

【0285】 (特性)

淡黄色結晶(m.p. 218-223 $^{\circ}\text{C}$)
PbR(DMSO- d_6 , δ ppm): 11.19(HH, s), 11.20(HH, s), 8.80(HH, s), 8.66(HH, s), 7.63(2H, s), 7.11(HH, d, J=7.8Hz), 7.02(HH, d, J=7.8Hz), 6.88(HH, t, J=7.8Hz), 3.82(3H, s), 3.42-3.27(2H, m), 1.21(12H, d, J=6.8Hz) IR(KBr, cm^{-1}): 3465, 3216, 3061, 2961, 1635, 1606, 1576, 1543, 1465, 1358, 1303, 1261, 1210, 1159, 1095, 1078, 982, 944, 855, 778, 732

【0286】 実施例1 6-3~1 6-6

オ-ペンニンを他のアルデヒド化合物に代える以外は実施例1 6-2と実質的に同様に処理して、以下の化合物を製造した。
参考例1 6-3 4-ジエチルアミンチラルデヒド-ヒドロキシベンジル-4-ヒドロキシベンゾヒドラルゾン(4-diethylamino-1-cycloaldehyde 3,5-diisopropyl-4-*hydroxybenzyl*hydrazone)
収率: 64%

(特性)

黄色結晶(m.p. 135-138 $^{\circ}\text{C}$)
PbR(DMSO- d_6 , δ ppm): 11.59(HH, s), 11.50(HH, s), 8.72(HH, s), 8.44(HH, s), 7.60(2H, s), 7.16(HH, d, J=8.8Hz), 6.24(HH, dd, J=2.2 and 8.8Hz), 6.13(HH, d, J=2.2Hz), 3.40-3.28(6H, m), 1.21(12H, d, J=6.8Hz), 1.12(6H, t, J=7.0Hz) IR(KBr, cm^{-1}): 3418, 2966, 1633, 1601, 1519, 1470, 1355, 1295, 1249, 1206, 1133, 963, 787, 733

【0287】 実施例1 6-4 4-ジメチルアミンチラルデヒド-ヒドロキシ-5-ジメチルベンジル-4-ヒドロキシベンゾヒドラルゾン(4-di-methylamino-1-cycloaldehyde 3,5-diisopropyl-4-*hydroxybenzyl*hydrazone)
収率: 65%

(特性)

黄色結晶(m.p. 235-232 $^{\circ}\text{C}$)
PbR(DMSO- d_6 , δ ppm): 11.63(HH, s), 11.53(HH, s), 8.74(HH, s), 8.46(HH, s), 7.60(2H, s), 7.19(HH, d, J=8.8Hz), 6.31(HH, dd, J=2.2 and 8.8Hz), 6.17(HH, d, J=2.2Hz), 3.40-3.27(2H, m), 2.96(6H, s), 1.21(12H, d, J=6.8Hz) IR(KBr, cm^{-1}): 3417, 2962, 1632, 1602, 1523, 1460, 1444, 1356, 1302, 1263, 1209, 1157, 1072, 979, 825, 733

【0288】 実施例1 6-5 4-メチルベンゾヒドラルデヒド-ヒドロキシ

ベンゾヒドラルデヒド(4-isopropoxysalicylaldehyde 3,5-diisopropyl-4-*hydroxybenzyl*hydrazone)
収率: 75%

(特性)

淡黄色結晶(m.p. 249-256 $^{\circ}\text{C}$)
PbR(DMSO- d_6 , δ ppm): 11.72(HH, s), 11.68(HH, s), 8.77(HH, s), 8.55(HH, s), 7.62(2H, s), 7.35(HH, d, J=8.8Hz), 6.48(HH, dd, J=1.8 and 8.8Hz), 6.45(HH, d, J=1.8Hz), 4.65(HH, sept, J=6.3Hz), 3.40-3.27(2H, m), 1.28(6H, d, J=6.3Hz), 1.21(12H, d, J=6.8Hz) IR(KBr, cm^{-1}): 3419, 3218, 2962, 1634, 1605, 1538, 1508, 1468, 1398, 1333, 1255, 1255, 1203, 1113, 1075, 992, 966, 933, 843, 835, 805, 740, 643

【0289】 実施例1 6-6 4-ヒュリジノ-6-ヒュトロキシチラルデヒド-ヒドロキシベンゾヒドラルゾン(4-*p*-*tert*-idino-6-*isopropoxysalicylaldehyde* 3,5-diisopropyl-4-*hydroxybenzyl*hydrazone)
収率: 91%

(特性)

淡黄色結晶(m.p. 266-290 $^{\circ}\text{C}$)
PbR(DMSO- d_6 , δ ppm): 12.42(HH, s), 11.65(HH, s), 8.72(HH, s), 8.71(HH, s), 7.61(2H, s), 6.06(HH, d, J=2.0Hz), 5.97(HH, d, J=2.0Hz), 4.72(HH, sept, J=6.0Hz), 3.40-3.30(2H, m), 3.30-3.23(4H, m), 1.62-1.55(6H, m), 1.32(6H, d, J=6.0Hz), 1.21(12H, d, J=7.0Hz) IR(KBr, cm^{-1}): 3418, 3212, 2962, 2936, 1631, 1601, 1553, 1465, 1347, 1206, 1119, 995, 817, 734

【0290】 実施例1 6-7 オ-ペンニン-3-(3, 5-ジ-メ-テ-アチル-4-ヒドロキシエニル) プロヒオニルヒドラルゾン(4-*ortho*-111in 3-(3,5-di-*t*-butyl)-4-*hydroxyphenyl*propylhydrazone)
参考例1 7で合成した化合物3-(3, 5-ジ-メ-テ-アチル-4-ヒドロキシエニル) プロヒオニルヒドラルゾン(4-*ortho*-111in 3-(3,5-di-*t*-butyl)-4-*hydroxyphenyl*propylhydrazone) をエタノール 20ml に溶かし、室温で3時間攪拌した。析出した結晶をろ取り、減圧で乾燥し、純記化合物 1.22g (収率: 72%)を得た。

(特性)

無色結晶(m.p. 175-185 $^{\circ}\text{C}$)
PbR(DMSO- d_6 , δ ppm): 11.58, 11.25(HH, each-s), 10.92, 9.48(HH, each-s), 8.34, 8.28(HH, each-s), 7.23, 7.08(HH, each-d, J=1.5 and 8.1Hz), 7.05-6.94(HH, m), 6.97, 6.95(2H, each-s), 6.83, 6.77(HH, each-t, J=8.1Hz), 6.70, 6.67(HH, each-s), 3.81(3H, s), 2.85-2.75(3H, m), 2.55-2.43(H, m), 1.36-1.357(18H, each-s)
【0291】 実施例1 6-8~1 7-0

オ-ペンニンを他のアルデヒド化合物に代える以外は実施例1 6-7と実質的に同様に処理して、以下の化合物を製造した。

実施例1 6-8 4-ジエチルアミンチラルデヒド-ヒドロキシ-5-ジ-メ-テ-アチル-4-ヒドロキシエニル) プロヒオニルヒドラルゾン(4-diethylamino-1-cycloaldehyde 3-(3,5-di-*t*-butyl)-4-*hydroxyphenyl*propylhydrazone)
収率: 72%

(特性)

淡黄色結晶(m.p. 180-182 $^{\circ}\text{C}$)
PbR(DMSO- d_6 , δ ppm): 11.28, 10.99(HH, each-s), 11.33, 10.15(HH, each-s), 8.11, 8.04(HH, each-s), 7.25, 7.14(H, each-d, J=8.8Hz), 6.97, 6.94(2H, each-s), 6.69, 6.67(H, each-s), 6.23, 6.20(HH, each-d, J=2.3 and 8.8Hz), 6.09, 6.07(HH, each-d, J=2.3Hz), 3.45-3.30(4H, m), 2.85-2.38(4H, m), 1.37, 1.36(18H, each-s), 1.10, 1.096(6H, each-t, J=7.0Hz) IR(KBr, cm^{-1}): 3589, 2965, 2871, 1664, 1632, 1600, 1559, 1527, 1401, 1355, 1246, 1129, 1016, 982, 826, 784

【0292】 実施例1 6-9 ヒリドキアール-3-(3, 5-ジ-メ-テ-アチル-4-ヒドロキシエニル) プロヒオニルヒドラルゾン(4-*ortho*-111in 3-(3,5-di-*t*-butyl)-4-*hydroxyphenyl*propylhydrazone)
収率: 44%

(特性)

黄色結晶(m.p. 205-220 $^{\circ}\text{C}$)
PbR(DMSO- d_6 , δ ppm): 13.00(HH, hrs), 12.56, 11.92(HH, each-s), 8.67, 8.51(HH, each-s), 8.22, 8.20(HH, each-s), 6.97, 6.96(2H, each-s), 6.78-6.67(HH, m), 4.76, 4.73(2H, each-s), 2.61(3H, s), 2.90-2.55(4H, m), 1.36(18H, s) IR(KBr, cm^{-1}): 3380, 2956, 1697, 1542, 1474, 1435, 1363, 1233, 1167, 1120, 1059, 1039, 769
【0293】 実施例1 7-0 4-ヒュリジノチラルデヒド-ヒドロキシ-5-ジ-メ-テ-アチル-4-ヒドロキシエニル) プロヒオニルヒドラルゾン(4-*p*-*tert*-idino-1-cycloaldehyde 3-(3,5-di-*t*-butyl)-4-*hydroxyphenyl*propylhydrazone)
収率: 88%

(特性)

淡黄色結晶(m.p. 195-197 $^{\circ}\text{C}$)
PbR(DMSO- d_6 , δ ppm): 11.35, 11.05(HH, each-s), 11.32, 10.14(HH, each-s), 8.15, 8.08(HH, each-s), 7.30, 7.19(H, each-d, J=8.8Hz), 6.97, 6.94(2H, each-s), 6.69, 6.66(H, each-s), 6.47, 6.44(HH, each-d, J=2.0 and 8.8Hz), 6.34, 6.31(HH, each-d, J=2.0Hz), 3.26-3.18(4H, m), 2.82-2.40(4H, m), 1.61-1.55(6H, m), 1.37, 1.36(18H, each-s) IR(KBr, cm^{-1}): 3444, 3195, 2952, 2862, 1660, 1631, 1600, 1557, 1519, 1435, 1385, 1200, 1163, 1121, 1024, 972, 770, 568
【0294】 実施例1 7-1 オ-ペンニン-3, 5-ジ-メ-テ-アチル-4-ヒドロキシベンゾヒドラルゾン(4-*ortho*-111in 3,5-di-*t*-butyl)-4-*hydroxycinnamoyl*hydrazo

(m)

トルエン系溶下、3、5-ジ-tert-ブチル-4-tert-ブチルキシアセ酸 0.83g(3mmol) 及びo-バニリンヒドrazolyn 0.50g(3mmol) の塩化メチレン 10ml 溶液に、トルエン 10ml、クロロホルム 10ml、及びビス(2-オキソ-3-オキサゾリジン)ホスフィニウムクロロトアラゲ(2-oxo-3-oxazolidinyl phosphonium chloride) 0.76g(3mmol) を室温で加えた後、更に、室温で2時間攪拌した。溶液を留去し、残液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付した。クロロホルム：メタノール=2.0：1 溶出部を溶媒留去し、トルエンより再結晶を行った後、減圧下で乾燥し、無記化化合物 0.37g (収率：28%) を得た。

(特性)

黄色結晶 (mp. 238-245 °C)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 11.77 (1H, brs), 10.96 (1H, brs), 8.39 (1H, s), 7.50 (1H, d, J=16.0Hz), 7.45-7.30 (3H, m), 7.13 (1H, d, J=8.0Hz), 7.01 (1H, d, J=8.0Hz), 6.85 (1H, t, J=8.0Hz), 6.50 (1H, d, J=16.0Hz), 3.82 (3H, s), 1.42 (18H, s).
 $^{13}\text{C-NMR}$, CDCl_3 : 344.4, 319.7, 295.6, 165.1, 162.1, 161.6, 146.1, 426, 136.0, 125.1, 120.7, 119.6, 111.9, 109.1, 108.0, 97.5, 73.3
 【0295】変換例172 4-ジエチルアミノアリチルアルデヒドを3、5-ジ-tert-ブチル-4-tert-ブチルアミノアリチルヒドrazolyn(4-diethylaminosalicylaldehyde 3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazine) 3、5-ジ-tert-ブチル-4-tert-ブチルキシアセ酸 0.47g(1.7mmol)、4-ジエチルアミノアリチルアルデヒドヒドrazolyn 0.42g(2mmol) 及び3-(ジエチルホスフィニル)キノリン-1,2,3-ペンゾトリアジン-4(3H)-オン(3-(diethylphosphoryl)oxo)-1,2,3-benzotriazin-4(3H)-one) 0.60g(2mmol) のジメチルホルムアミド 10ml 溶液に、トルエン 10ml、クロロホルム 10ml、及びビス(2-オキソ-3-オキサゾリジン)ホスフィニウムクロロトアラゲ(2-oxo-3-oxazolidinyl phosphonium chloride) 0.76g(3mmol) を室温で加えた後、更に、室温で18時間攪拌した。反応液を水に分け、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を水、飽和食塩水で順次洗浄した後、乾燥剤をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付した。クロロホルム：メタノール=3.0：1 溶出部を溶媒留去し、ヘキサン：酢酸エチル=1：1より再結晶を行い、結晶をろ取した。ろ取した結晶を減圧下で乾燥し、無記化化合物 0.33g (収率42%) を得た。

【0296】(特性)

黄色結晶 (mp. 240-250 °C)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 11.48 (1H, s), 11.37 (1H, s), 8.17 (1H, s), 7.51 (1H, d, J=16.0Hz), 7.37 (1H, s), 7.36 (2H, s), 7.16 (1H, d, J=9.0Hz), 6.48 (1H, d, J=16.0Hz), 6.24 (1H, dd, J=2.0 and 9.0Hz), 6.11 (1H, d, J=2.0Hz), 3.35 (4H, q, J=7.1Hz), 1.42 (18H, s), 1.11 (6H, t, J=7.1Hz).
 $^{13}\text{C-NMR}$, CDCl_3 : 344.4, 320.7, 296.5, 163.2, 159.4, 151.9, 142.6, 135.1, 124.2, 120.8, 113.3, 102.2, 78.7

【0297】変換例173 o-バニリン-3,5-ジ-tert-ブチル-4-tert-ブチルキシアセ酸ヒドrazolyn(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazine) 0.37g (収率：28%) を得た。

prophenyl)propyl)hydrazine) 0.37g (収率：28%) を得た。

(特性)

無色結晶 (mp. 85-88 °C)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 11.58, 11.25 (1H, each-s), 10.95, 9.50 (1H, each-s), 8.33, 8.28 (1H, each-s), 7.80, 7.78 (1H, each-s), 7.23, 7.07 (1H, each-d, J=1.5 and 8.0Hz), 7.00, 6.96 (1H, each-d, J=1.5 and 8.0Hz), 6.86-6.74 (3H, m), 3.81, 3.80 (3H, each-s), 3.26 (2H, sept, J=7.0Hz), 2.84-2.74 (2H, m), 2.50-2.43 (2H, m), 1.13, 1.12 (12H, each-s).
 $^{13}\text{C-NMR}$, CDCl_3 : 344.4, 325.2, 296.0, 286.7, 167.0, 160.9, 147.0, 125.1, 120.3, 115.3, 107.8, 77.8, 73.2, 54.4

【0298】変換例174 4-ジエチルアミノアリチルアルデヒドを3、5-ジ-tert-ブチル-4-tert-ブチルアミノアリチルヒドrazolyn(4-diethylaminosalicylaldehyde 3-(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl)propyl)hydrazine) 0.37g (収率：28%) を得た。

【0299】変換例175 1,8-ベンズアルデヒドを他のアルデヒド化合物又はケトン化合物に代える以外は変換例1又は2と実質的に同様に処理して、以下の化合物を製造した。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 11.34, 10.98 (1H, each-s), 11.27, 10.16 (1H, each-s), 8.11, 8.04 (1H, each-s), 7.78 (1H, s), 7.24, 7.12 (1H, each-d, J=9.0Hz), 6.85, 6.82 (2H, each-s), 6.23, 6.21 (1H, each-d, J=2.5 and 9.0Hz), 6.09, 6.07 (1H, each-d, J=2.5Hz), 3.40-3.20 (6H, m), 2.82-2.70 (2H, m), 2.45-2.38 (2H, m), 1.16-1.08 (18H, s).
 $^{13}\text{C-NMR}$, CDCl_3 : 350.0, 296.4, 162.2, 163.2, 159.1, 157.1, 152.0, 147.1, 140.1, 135.5, 124.7, 119.6, 112.8, 107.7, 101.2, 78.7

【0299】変換例175 1,8-ベンズアルデヒドを他のアルデヒド化合物又はケトン化合物に代える以外は変換例1又は2と実質的に同様に処理して、以下の化合物を製造した。

変換例175 6-アノロホキシ-4-メルホリノアリチルアルデヒドを3、5-ジ-tert-ブチル-4-tert-ブチルアミノアリチルヒドrazolyn(6-isopropoxy-4-morpholinosalicylaldehyde 3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazine) 0.37g (収率：96%) を得た。

(特性)
 無色結晶 (m.p. >300 °C)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 12.43 (1H, s), 11.72 (1H, s), 8.72 (1H, s), 7.66 (2H, s), 7.50 (1H, brs), 6.12 (1H, d, J=1.0Hz), 6.01 (1H, d, J=1.0Hz), 4.73 (1H, sept, J=5.9Hz), 3.74-3.69 (4H, m), 3.24-3.18 (4H, m), 1.43 (18H, s), 1.31 (6H, d, J=5.9Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$, CDCl_3 : 360.1, 344.4, 320.7, 295.5, 163.0, 159.8, 155.5, 156.1, 146.1, 135.1, 134.7, 133.2, 130.3, 129.9, 120.1, 112.1, 107.1, 100.7, 97.3, 92.8, 86.7, 79.8, 70.9, 67.2, 58.2, 54.8

【0300】変換例176 4-N-(4-アノロホキシカルボニルチル) 4-アノロヒドrazolyn(4-(4-isopropoxybenzoyl)carbamoyl) 4-isopropoxybenzoylhydrazine) 0.37g (収率：96%) を得た。

(特性)
 淡黄色結晶 (mp. 209-213 °C)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 11.59 (2H, s), 8.43 (1H, s), 7.65 (2H, s), 7.50 (1H, brs), 7.18 (1H, d, J=8.8Hz), 6.22 (1H, d, J=1.6 and 8.8Hz), 6.11 (1H, d, J=1.0Hz), 4.96 (1H, sept, J=6.4Hz), 4.17 (1H, sept, J=6.4Hz), 4.00 (2H, s), 1.43 (18H, s), 1.22 (6H, d, J=6.4Hz), 1.15 (6H, d, J=6.4Hz).
 $^{13}\text{C-NMR}$, CDCl_3 : 359.6, 321.2, 296.9, 174.5, 163.2, 160.1, 157.1, 51.8, 146.5, 143.5, 140.2, 135.9, 130.5, 125.1, 123.9, 120.5, 118.2, 144.1, 110.6, 107.5, 95.5, 97.9, 90.1, 83.3, 78.7, 70.7, 54.6

【0301】変換例177 4-N-(メトキシカルボニルチル) 4-アノロヒドrazolyn(4-(4-methoxycarbonyl)benzoyl) 4-isopropoxybenzoylhydrazine) 0.37g (収率：6.8%) を得た。

(特性)
 淡黄色結晶 (mp. 201-203 °C)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 11.58 (1H, s), 11.57 (1H, s), 8.43 (1H, s), 7.65 (2H, s), 7.51 (1H, s), 7.18 (1H, d, J=8.8Hz), 6.23 (1H, d, J=2.0 and 8.8Hz), 6.11 (1H, d, J=2.0Hz), 3.82 (3H, s), 4.17 (1H, sept, J=6.3Hz), 4.07 (2H, s), 3.68 (3H, s), 1.42 (18H, s), 1.14 (6H, d, J=6.3Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$, CDCl_3 : 361.8, 344.4, 321.9, 295.6, 175.4, 163.2, 160.1, 55.2, 151.6, 143.4, 135.9, 130.5, 123.8, 120.3, 118.7, 117.2, 114.0, 107.8, 95.4, 90.6, 88.9, 79.5, 70.3, 64.8

【0302】変換例178 4-アノロホキシ-6-メルホリノアリチルアルデヒドを3、5-ジ-tert-ブチル-4-tert-ブチルアミノアリチルヒドrazolyn(4-(4-isopropoxy-6-morpholinosalicylaldehyde 3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazine) 0.37g (収率：96%) を得た。

(特性)
 淡黄色結晶 (mp. >300 °C)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 12.38 (1H, s), 11.80 (1H, s), 8.73 (1H, s), 7.63 (2H, s), 7.56 (1H, s), 6.22 (1H, d, J=2.5Hz), 6.14 (1H, d, J=2.5Hz), 4.66 (1H, sept, J=5.9Hz), 3.81-3.75 (4H, m), 2.91-2.85 (4H, m), 1.44 (18H, s), 1.24 (6H, d, J=5.9Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$, CDCl_3 : 360.9, 344.4, 295.8, 291.2, 163.6, 162.1, 159.8, 156.7, 155.6, 133.8, 130.2, 123.7, 121.1, 117.9, 116.1, 111.6, 102.9, 101.8, 87.1, 83.1, 70.6

【0303】変換例179 5-ジエチルアミノアリチルアルデヒドを3、5-ジ-tert-ブチル-4-tert-ブチルアミノアリチルヒドrazolyn(5-diethylaminosalicylaldehyde 3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazine) 0.37g (収率：8.4%) を得た。

(特性)
 黄色結晶 (mp. 206-208 °C)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 11.76 (1H, s), 10.59 (1H, s), 8.59 (1H, s), 7.66 (2H, s), 7.54 (1H, s), 6.83-6.73 (3H, m), 3.24 (4H, q, J=6.8Hz), 1.44 (18H, s), 1.05 (6H, t, J=6.8Hz).
 $^{13}\text{C-NMR}$, CDCl_3 : 344.4, 323.5, 296.7, 164.1, 160.0, 159.0, 159.9, 149.8, 143.5, 139.5, 130.4, 127.4, 123.6, 118.1, 114.1, 111.9, 89.0, 84.3, 77.9, 73.6, 69.8

【0304】変換例180 3,5-ジ-tert-ブチルアミノアリチルアルデヒドを3,5-ジ-tert-ブチル-4-tert-ブチルアミノアリチルヒドrazolyn(3,5-di-*t*-butylaminosalicylaldehyde 3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazine) 0.37g (収率：8.2%) を得た。

(特性)

淡黄色結晶 (mp. >300 °C)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 12.88 (1H, brs), 12.26 (1H, brs), 8.53 (1H, s), 7.78 (1H, d, J=2.5Hz), 7.73 (1H, d, J=2.5Hz), 7.70 (2H, s), 7.62 (1H, s), 1.44 (18H, s).
 $^{13}\text{C-NMR}$, CDCl_3 : 361.9, 321.8, 305.5, 295.8, 163.9, 160.0, 157.1, 44.4, 142.2, 133.8, 130.2, 123.7, 116.3, 112.0, 110.7, 98.0, 95.0, 88.9, 86.3, 73.9, 71.1, 68.4

【0305】変換例181 3-メトキシ-5-tert-ブチルアミノアリチルアルデヒドを3,5-ジ-tert-ブチル-4-tert-ブチルアミノアリチルヒドrazolyn(3-methoxy-5-*t*-butylaminosalicylaldehyde 3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzoylhydrazine) 0.37g (収率：5.1%) を得た。

(特性)
 淡黄色結晶 (mp. 193-213 °C)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ ppm): 11.78 (1H, brs), 10.87 (1H, brs), 8.62 (1H, brs), 7.67 (2H, s), 7.57 (1H, brs), 7.04 (1H, s), 6.92 (1H, s), 3.81 (3H, s), 3.35 (2H, s), 2.36-2.26 (4H, m), 1.55-1.40 (6H, m), 1.43 (18H, s).
 $^{13}\text{C-NMR}$, CDCl_3 : 344.4, 293.7, 164.5, 159.9, 146.4, 143.5, 139.2, 130.1, 130.1, 126.3, 123.6, 116.2, 111.5, 103.9, 101.0, 99.2, 88.9, 86.5, 84.4, 70.1

【0306】変換例182 3-メトキシ-5-メルホ

加え室温で15時間攪拌した。飽和重曹水で中和後、析液を留去した。残渣に水を加え酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を水、飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶液を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、ヘキサン：酢酸エチル＝1：1溶出液を留去し、標記化合物を無色無定形固体として1.45g（収率90%）を得た。

【03601】（特許）

無色無定形固体

PMR(DMSO- d_6 , δ ppm): 10.80 (1H, brs), 9.63 (1H, s), 7.60-7.55 (1H, s), 7.40-7.30 (2H, m), 5.71 (1H, brs), 3.98-3.89 (2H, m), 2.57-2.40 (2H, m), 2.35 (1H, d, J=14.0Hz), 2.25 (1H, d, J=14.0Hz), 2.04 (3H, s), 2.01 (3H, s), 1.95 (3H, s), 1.96-1.84 (1H, m), 1.77-1.68 (1H, m), 1.28 (3H, s)

IR (KBr, cm^{-1}): 3286, 2927, 1660, 1538, 1459, 1378, 1359, 1255, 1154, 1086, 1095, 1035, 1007, 920, 858, 685

【03611】実開例217 N'-(2-ヒドロキシ-

4-イソプロピルキニ-6-モルホリノサルチアルデヒド-6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-ナトラマサルクロン-2-アセトヒドrazil (N'-(2-hydroxy-4-isopropoxy-6-morpholinobenzyl)-4-hydroxy-2,5,7,8-tetraethylchroman-2-acetaldetazide)

4-イソプロピルキニ-6-モルホリノサルチアルデヒド-6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-ナトラマサルクロン-2-アセトヒドrazil (N'-(2-hydroxy-4-isopropoxy-6-morpholinobenzyl)-4-hydroxy-2,5,7,8-tetraethylchroman-2-acetaldetazide) を加え室温で15時間攪拌した。飽和重曹水で中和後、溶液を留去した。残渣に水を加え酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を水、飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶液を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、ヘキサン：酢酸エチル＝1：1溶出液を留去し、標記化合物を淡黄色無定形固体として0.2g（収率7%）を得た。

【03621】（特許）

淡黄色無定形固体

PMR(DMSO- d_6 , δ ppm): 9.51 (1H, s), 9.39 (1H, s), 7.38 (1H, s), 6.00 (1H, s), 5.56 (1H, s), 5.45-5.30 (1H, m), 4.92 (1H, s), 4.81 (1H, s), 3.95-3.70 (2H, m), 3.10-2.95 (4H, m), 2.62-2.40 (2H, m), 2.32 (1H, d, J=13.2Hz), 2.23 (1H, d, J=13.2H), 2.02 (3H, s), 1.97 (3H, s), 1.94-1.84 (1H, m), 1.77-1.67 (1H, m), 1.65-1.40 (6H, s), 1.27 (3H, s), 1.24 (6H, s), J=5.8Hz

【03631】実開例218 N'-(2-ヒドロキシ-4, 6-ジメチルベンジル)-6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-ナトラマサルクロン-2-アセトヒドrazil (N'-(2-hydroxy-4,6-diisopropylbenzyl)-6-hydroxy-2,5,7,8-tetraethylchroman-2-acetaldetazide)

4, 6-ジメチルベンジル-6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-ナトラマサルクロン-2-アセトヒドrazil (N'-(2-hydroxy-4,6-diisopropylbenzyl)-6-hydroxy-2,5,7,8-tetraethylchroman-2-acetaldetazide) を加え室温で15時間攪拌した。飽和重曹水で中和後、溶液を留去した。残渣に水を加え酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を水、飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶液を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、ヘキサン：酢酸エチル＝1：1溶出液を留去し、標記化合物を淡黄色無定形固体として0.61g（収率70%）を得た。

2, 8, 9, 777

【03671】実開例220 N'-(2-ヒドロキシ-

4, 6-ジメチルベンジル)-6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-ナトラマサルクロン-2-アセトヒドrazil (N'-(2-hydroxy-4,6-dimethoxybenzyl)-6-hydroxy-2,5,7,8-tetraethylchroman-2-acetaldetazide)

4, 6-ジメチルベンジル-6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-ナトラマサルクロン-2-アセトヒドrazil (N'-(2-hydroxy-4,6-dimethoxybenzyl)-6-hydroxy-2,5,7,8-tetraethylchroman-2-acetaldetazide) を加え室温で15時間攪拌した。飽和重曹水で中和後、溶液を留去した。残渣に水を加えクロロホルムで抽出した。クロロホルム層を水、飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶液を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、ヘキサン：酢酸エチル＝1：1溶出液を留去し、標記化合物を淡黄色無定形固体として0.64g（収率35%）を得た。

【03681】（特許）

淡黄色無定形固体

PMR(DMSO- d_6 , δ ppm): 9.82 (1H, s), 9.41 (1H, d, J=5.8Hz), 7.37 (1H, s), 6.01 (2H, s), 5.30 (1H, q, J=5.8Hz), 3.80 (2H, d, J=5.8Hz), 3.71 (3H, s), 3.68 (3H, s), 2.60-2.40 (2H, m), 2.32 (1H, d, J=13.2Hz), 2.21 (1H, d, J=13.2Hz), 2.04 (3H, s), 2.01 (3H, s), 1.96 (3H, s), 1.92-1.83 (1H, m), 1.78-1.65 (1H, m), 1.26 (3H, s)

IR (KBr, cm^{-1}): 3286, 2934, 1624, 1593, 1513, 1455, 1379, 1338, 1255, 1214, 1202, 1140, 1109, 1086, 1057, 1008, 922, 816

【03691】実開例221 N'-(2, 5-ジヒドロ-

キニ-3, 4-ジメチルキニ-6-メチルベンジル)-6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-ナトラマサルクロン-2-アセトヒドrazil (N'-(2,5-dihydroxy-3,4-dimethoxy-6-methylbenzyl)-6-hydroxy-2,5,7,8-tetraethylchroman-2-acetaldetazide)

2, 5-ジヒドロキシ-3, 4-ジメチルキニ-6-メチルベンジル-6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-ナトラマサルクロン-2-アセトヒドrazil (N'-(2,5-dihydroxy-3,4-dimethoxy-6-methylbenzyl)-6-hydroxy-2,5,7,8-tetraethylchroman-2-acetaldetazide) を加え室温で15時間攪拌した。飽和重曹水で中和後、溶液を留去した。残渣に水を加え酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を水、飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶液を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、ヘキサン：酢酸エチル＝1：2溶出液を留去し、標記化合物を1.56g（収率65%）得た。酢酸エチルに溶解後、4N塩酸・酢酸エチルを加え、塩酸塩化を行い、淡黄色結晶を1.8g（収率70%）得た。

【03701】（特許）

淡黄色結晶 (mp. 139-144 $^{\circ}$ C)

PMR(DMSO- d_6 , δ ppm): 11.19 (1H, brs), 8.30 (1H, brs), 4.2

5-4.18 (2H, m), 3.76 (3H, s), 3.73 (3H, s), 2.58-2.40 (4H, m), 2.15 (3H, s), 2.05 (3H, s), 2.03 (3H, s), 1.98 (3H, s), 1.9-2.1 (4H, m), 1.80-1.70 (1H, m), 1.30 (3H, s)

IR (KBr, cm^{-1}): 3419, 2988, 1693, 1496, 1471, 1454, 1391, 1259, 1192, 1124, 1100, 1086, 1060, 1057, 921, 852

【03711】実開例222 N'-(2-ヒドロキシ-

3-メトキシ-5-ヒドロキシメチルベンジル)-6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-ナトラマサルクロン-2-アセトヒドrazil (N'-(2-hydroxy-3-methoxy-5-hydroxymethylbenzyl)-6-hydroxy-2,5,7,8-tetraethylchroman-2-acetaldetazide)

3-メトキシ-5-ヒドロキシメチルベンジル-6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-ナトラマサルクロン-2-アセトヒドrazil (N'-(2-hydroxy-3-methoxy-5-hydroxymethylbenzyl)-6-hydroxy-2,5,7,8-tetraethylchroman-2-acetaldetazide) を加え室温で15時間攪拌した。飽和重曹水で中和後、溶液を留去した。残渣に水を加え酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を水、飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶液を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、クロロホルム：メタノール＝9：1溶出液を留去し、標記化合物を淡黄色無定形固体として0.93g（収率22%）を得た。

【03721】（特許）

淡黄色無定形固体

PMR(DMSO- d_6 , δ ppm): 9.46 (1H, s), 9.17 (1H, brs), 7.39 (1H, s), 7.01 (1H, s), 6.91 (1H, s), 5.34 (1H, brs), 3.85 (2H, d, J=5.8Hz), 3.74 (2H, d, J=5.8Hz), 2.60-2.40 (2H, m), 2.33 (1H, d, J=13.2Hz), 2.23 (1H, d, J=13.2Hz), 2.04 (3H, s), 2.01 (3H, s), 1.95 (3H, s), 1.92-1.82 (1H, m), 1.77-1.30 (7H, m), 1.25 (3H, s)

IR (KBr, cm^{-1}): 3280, 2935, 1651, 1500, 1455, 1378, 1343, 1299, 1254, 1164, 1088, 1060, 1037, 955, 856, 753

【03731】実開例223 N'-(2-ヒドロキシ-

3-メトキシ-5-モルホリノサルチアルデヒド)-6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-ナトラマサルクロン-2-アセトヒドrazil (N'-(2-hydroxy-3-methoxy-5-morpholinobenzyl)-6-hydroxy-2,5,7,8-tetraethylchroman-2-acetaldetazide)

3-メトキシ-5-モルホリノサルチアルデヒド-6-ヒドロキシ-2, 5, 7, 8-ナトラマサルクロン-2-アセトヒドrazil (N'-(2-hydroxy-3-methoxy-5-morpholinobenzyl)-6-hydroxy-2,5,7,8-tetraethylchroman-2-acetaldetazide) を加え室温で15時間攪拌した。飽和重曹水で中和後、溶液を留去した。残渣に水を加え酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を水、飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶液を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、クロロ

ホルム：メタノール＝1.0：1 析出部を留去し、濃縮化合物を無色無定形固体として1.85g（収率80%）を得た。

【0374】（特性）

無色無定形固体

¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): 9.40 (1H, d, J=5, 8Hz), 8.92 (1H, s), 7.38 (1H, s), 6.78 (1H, s), 6.70 (1H, s), 5.30 (1H, q, J=5, 8Hz), 3.88-3.78 (2H, m), 3.77 (3H, s), 3.57-3.52 (4H, m), 3.31 (2H, s), 2.66-2.40 (2H, m), 2.35-2.20 (6H, m), 2.04 (3H, s), 2.01 (3H, s), 1.95 (3H, s), 1.92-1.84 (1H, m), 1.76-1.67 (1H, m), 1.26 (3H, s)

¹³C NMR, *ca* (°): 338, 293, 283, 165, 149, 145, 137, 134, 124, 124, 113, 114, 108, 105, 108, 91, 85, 76 [0375] 実施例2.2.4 N'-[5-(4-エチル-1-ピペラジニル)-メチル-2-ヒドロキシ-3-メトキシベンジル]-6-ヒドロキシ-2,5,7,8-ネオトリアルクロン-2-アセヒドフラジド (N'-[5-(4-ethyl-1-piperazinyl)methyl-2-hydroxy-3-methoxymethyl-6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-actohydrazide])

5-(4-エチル-1-ピペラジニル)-メチル-3-メトキシアリチルアルデヒドと6-ヒドロキシ-2,5,7,8-ネオトリアルクロン-2-アセチルヒドログラシホル化ホウ素トリウム2.2.4 (100ml 溶液) にリアセトキシ水素化ホウ素トリウム2.2.4 (100ml) を加え室温で15時間攪拌した。飽和塩水で中和後、溶液を留去し、残渣に水を加え酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を水、飽和塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶液を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、クロロホルム：メタノール＝1.0：1 析出部を留去し、濃縮化合物を無定形固体として1.10g（収率70%）を得た。

【0376】（特性）

無定形固体

¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): 9.40 (1H, d, J=5, 8Hz), 8.91 (1H, s), 7.39 (1H, s), 6.76 (1H, d, J=1, 2Hz), 6.67 (1H, d, J=1, 2Hz),

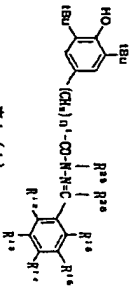


表1 (1)

置換例 番号	R ¹	R ^{2a}	R ^{2b}	R ^{3a}	R ^{3b}	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰
1	O	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
2	O	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H
3	O	H	H	H	H	H	Cl	H	H	H	H	H
4	O	H	H	H	H	H	Br	H	H	H	H	H
5	O	H	H	H	H	H	OH	H	H	H	H	H
6	O	H	H	H	H	H	MeO	H	H	H	H	H
7	O	H	H	H	H	H	NMe ₂	H	H	H	H	H
8	O	H	H	H	H	H	NO ₂	H	H	H	H	H
9	O	H	H	H	H	H	CN	H	H	H	H	H
10	O	H	H	H	H	H	Ph	H	H	H	H	H
11	O	H	Me	H	H	H	H	H	H	H	H	H
12	O	H	Et	H	H	H	H	H	H	H	H	H
13	O	H	nPr	H	H	H	H	H	H	H	H	H
14	O	H	iPr	H	H	H	H	H	H	H	H	H
15	O	H	H	H	H	H	H	H	H	H	OH	H
16	O	H	H	H	H	H	H	H	H	OH	H	H

【0380】

(55)

特開平11-106371

表1 (2)

実施例 番号	R ¹	R ^{2a}	R ^{2b}	R ^{3a}	R ^{3b}	R ^{4a}	R ^{4b}	R ^{5a}	R ^{5b}
17	O	H	H	H	H	H	H	MeO	
18	O	H	H	H	H	H	H	OAc	
19	O	H	H	H	H	H	H	Me	
20	O	H	H	H	H	H	H	NO ₂	
21	O	H	H	H	H	H	H	F	
22	O	H	H	H	H	H	H	CN	
24	O	H	Me	H	H	H	H	OH	
25	O	H	H	H	H	OH	H	OH	
26	O	H	H	H	H	H	OH	OH	
27	O	H	H	H	NO ₂	H	H	OH	
28	O	H	H	H	MeO	H	H	OH	
29	O	H	H	H	Cl	H	H	OH	
30	O	H	H	H	Bz	H	H	OH	
31	O	H	H	H	H	MeO	H	OH	
32	O	H	H	H	OH	H	H	OH	
33	O	H	H	H	H	H	MeO	OH	
34	O	H	H	H	H	NEt ₃	H	OH	
35	O	H	H	H	Cl	H	Cl	OH	
36	O	H	H	H	NO ₂	H	NO ₂	OH	
38	O	H	H	OH	H	OH	H	OH	
39	O	H	H	MeO	H	MeO	H	OH	

[0381]

(56)

特開平11-106371

表1 (3)

実施例 番号	R ¹	R ^{2a}	R ^{2b}	R ^{3a}	R ^{3b}	R ^{4a}	R ^{4b}	R ^{5a}	R ^{5b}
40	O	H	H	H	H	H	H	NHMe	
42	O	H	H	Me	OH	MeO	MeO	OH	
50	O	Me	H	H	H	H	H	H	
51	O	Me	H	H	H	H	H	OH	
52	O	Me	H	H	H	OH	H	OH	
53	O	Me	H	H	H	H	MeO	OH	
54	O	Me	H	H	H	NEt ₃	H	OH	
55	O	Me	H	H	NO ₂	H	H	OH	
130	O	H	H	H	H	IPrO	H	OH	
131	O	H	H	H	H	H	IPrO	OH	
133	O	H	H	IPr	H	H	Me	OH	
134	O	H	H	IPrO	H	IPrO	H	OH	
135	O	H	H	H	H	Me ₂	H	OH	
136	O	H	H	H	H	NbPr ₂	H	OH	
138	O	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	OH	
139	O	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	OH	
141	O	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	OH	
142	O	H	H	H	H	*1	H	OH	
143	O	H	H	OH	H	C ₆ H ₅	H	OH	
144	O	H	H	IPrO	H	C ₆ H ₅	H	OH	
145	O	H	H	H	H	*2	H	OH	

[0382]

表1 (4)

実施例 番号	R ¹	R ^{2a}	R ^{2b}	R ^{3a}	R ^{3b}	R ^{4a}	R ^{4b}	R ^{5a}	R ^{5b}
167	2	H	H	H	H	H	MeO	OH	
168	2	H	H	H	H	NEt ₃	H	OH	
170	2	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	OH	

*1: 4-エチル-1-ピロリジン
 *2: (N-メトキシカルボニルメチル) シクロペンチルアミノ

表2 (3)

実施例 番号	R ^{1*}	R ^{2*}	R ^{3*}	R ^{4*}	R ^{5*}	R ^{6*}
128	2	H	H	H	H	MeO
129	2	H	H	H	NEt ₃	H
146	1	H	H	H	iPrO	H
147	1	H	H	H	iPrO	OH
149	1	H	H	H	Me	OH
150	1	H	H	H	iPrO	OH
161	1	H	H	H	NMe ₂	OH
162	1	H	H	H	NEt ₃	OH
164	1	H	H	H	EtO ₂ iPr	OH
165	1	H	H	H	EtO ₂ iPr	OH
167	1	H	H	H	EtO ₂ iPr	OH
168	1	H	H	H	*1	OH
169	1	H	H	OH	EtO ₂ iPr	OH
160	1	H	H	iPrO	EtO ₂ iPr	OH
161	1	H	H	H	*2	OH




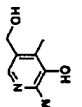


*1: 4-エチル-1-ピペラジール
*2: (N-エトキシカルボニル) シクロペンチルアミノ

[0386]

【表3】



表3 (1)







実施例 番号	X	R ^{1*}	R ^{2*}	Y
37		H	H	
41		H	H	
43		H	H	
44		H	H	
45		H	H	

[0387]

(61)

特開平11-106371

表3 (2)


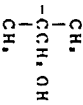


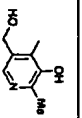


実施例 番号	X	R ^{2a}	R ^{2b}	Y
46		H	H	
47		H	H	
48		H	H	
49		H	H	
68		H	H	C ₂ H ₅
69		H	H	

[0388]

(62)

特開平11-106371

表3 (3)

実施例 番号	X	R ^{2a}	R ^{2b}	Y
70		H	H	
95		H	H	
99		H	H	
101		H	H	
102		H	H	
103		H	H	

[0389]

表 3 (4)

実施例 番 号	X	R ^{2a}	R ^{2b}	Y
104		H	H	
105		H	H	
106		H	H	
107		H	H	
119		H	H	C ₃ H ₇
120		H	H	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{CHCH}_2\text{OH} \end{array}$

[0 3 9 0]

表 3 (5)



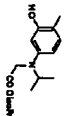
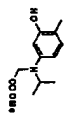
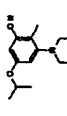



実施例 番 号	X	R ^{2a}	R ^{2b}	Y
121		H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CCH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
137		H	H	
140		H	H	
153		H	H	
155		H	H	
169		H	H	

[0 3 9 1]

(65)

特開平11-106371

表3 (6)



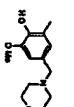
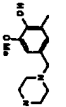
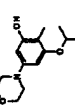
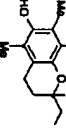
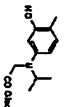
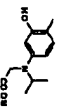
実施例 番号	X	R ²²	R ²³	Y
175		H	H	
176		H	H	
177		H	H	
178		H	H	
179		H	H	
180		H	H	

[0392]

(66)

特開平11-106371

表3 (7)

実施例 番号	X	R ²²	R ²³	Y
181		H	H	
182		H	H	
183		H	H	
184		H	H	
185		H	H	
186		H	H	

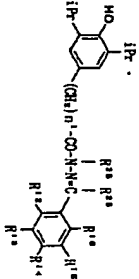
[0393]

表 3 (8)

実施例 番 号	X	R ^{2a}	R ^{2a}	Y
187		H	H	
188		H	H	
189		H	H	
190		H	H	
191		H	H	
192		H	H	

[0394]

[表 4]



実施例 番 号	n ¹	R ^{2a}	R ^{2a}	R ^{2a}	R ^{2a}	R ^{2a}	R ^{2a}	R ^{2a}	R ^{2a}
162	0	H	H	H	H	H	H	H	H
163	0	H	H	H	H	H	H	H	H
164	0	H	H	H	H	H	H	H	H
165	0	H	H	H	H	H	H	H	H
166	0	H	H	H	H	H	H	H	H
173	2	H	H	H	H	H	H	H	H
174	2	H	H	H	H	H	H	H	H




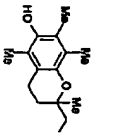




[0395]

[表 5]

(69)

特開平11-106371





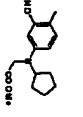



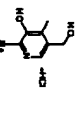
実施例 番号	X	Z*	Y
56		0	
57		0	
113		0	
114		0	
133		0	

[0396]

(70)

特開平11-106371

表6 (2)









実施例 番号	X	Z*	Y
194		0	
195		0	
196		0	
197		0	
198		0	
199		0	

[0397]

(71)

特開平11-106371

表5 (3)









実施例 番 号	X	Z ⁺	Y
200		O	
201		O	
202		S	
203		S	
204		O	
205		O	

[0398]

(72)

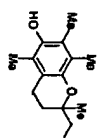

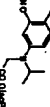
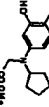



特開平11-106371

表5 (4)

実施例 番 号	X	Z ⁺	Y
206		O	
207		O	
208		O	
209		O	
210		O	
211		O	

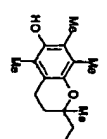

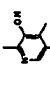
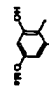
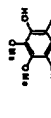


[0399]

表5 (5)

実施例 番号	X	Z [*]	Y
212		0	
213		0	
214		0	
215		0	
216		0	
217		0	

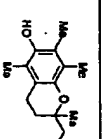
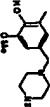

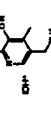
[0400]

表5 (6)

実施例 番号	X	Z [*]	Y
218		0	
219		0	
220		0	
221		0	
222		0	
223		0	

[0401]

表5 (7)

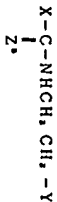
実施例 番号	X	Z [*]	Y
224		0	
225		0	




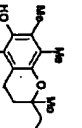


[0402]

[表6]

(75)

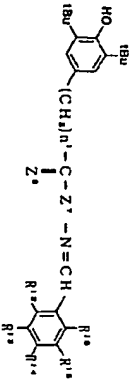
特開平11-106371



実施例 番 号	X	Z*	Y
58		0	
59		0	
117		0	
118		0	

[0403]

【表7】



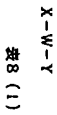
[0404]


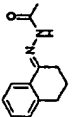
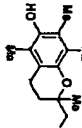


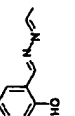
【表8】

実施例 番 号	n'	Z*	Z'	R' ¹²	R' ¹³	R' ¹⁴	R' ¹⁵	R' ¹⁶	R' ¹⁸
60	0	0	0	H	H	H	H	H	H
61	0	0	0	H	H	H	H	H	OH
62	0	0	0	H	H	OH	H	H	OH
63	0	0	0	H	H	H	MeO	H	OH
64	0	0	0	H	H	NEt ₃	H	H	OH
65	0	0	0	H	NO ₂	H	H	H	OH

(76)

特開平11-106371



実施例 番 号	X	W-Y
23		
61		
65		
67		

[0405]

(79) 特開平11-106371

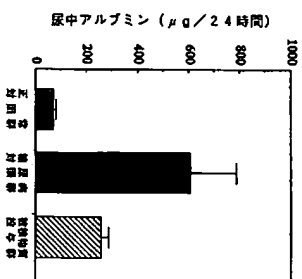
かかわらず、いずれの範囲においても、脱脂乾燥コロニ
一般の増加をならなかった。よって、前記化合物の
実質活性は、活性と判定された。

[0416]

【発明の効果】アミノトランジスルホ体(1)及びその

【図1】尿中アミノトランジスルホ体を示す図である。

【図1】



(80) 特開平11-106371

213/65 213/65
215/14 215/14
255/12 255/12
307/52 307/52
311/72 311/72
333/22 333/22
405/12 405/12
407/12 407/12
409/12 409/12

A

Z

101

101

213

215

307

311

(72) 発明者 柴山 利雄

埼玉県入間郡大井町鶴ヶ岡5丁目3番1号

日清製粉株式会社創薬研究所内